ACADÉMIE DES SCIENCES.

SÉANCE DU LUNDI 19 JUILLET 1954.

PRÉSIDENCE DE M. Louis BLARINGHEM.



MÉMOIRES ET COMMUNICATIONS

DES MEMBRES ET DES CORRESPONDANTS DE L'ACADÉMIE.

M. **Paul Montel** signale à l'Académie la présence de M. **Garrett Birkhoff**, Professeur à l'Université Harvard. M. le Président lui souhaite la bienvenue et l'invite à prendre part à la séance.

MÉTALLOGRAPHIE. — *Conditions d'apparition de la structure de Widmanstätten dans le cas particulier d'un acier hypoeutectoïde.* Note (*) de MM. **Albert Portevin**, **André Constant** et **Georges Delbart**.

Les courbes T. T. T. qui indiquent, en fonction de la température et du temps, les divers constituants de trempe (perlite, bainite, martensite) issus de la décomposition de l'austénite, fournissent également les domaines de formation de la structure de Widmanstätten résultant de la séparation ou ségrégation intragranulaire de la ferrite proeutectoïde dans l'austénite des aciers hypoeutectoïdes.

La structure de Widmanstätten résulte d'une séparation ou ségrégation intragranulaire d'un constituant, la ferrite proeutectoïde, dans le cas des aciers hypoeutectoïdes, ou la cémentite dans le cas des aciers hypereutectoïdes, en lames octaédriquement orientées dans chaque grain ou cristal d'austénite (cubique à faces centrées) donnant par suite, sur une coupe plane, un aspect micrographique de bandes ou aiguilles orientées suivant trois directions (1), auquel on a également donné le nom de structure aciculaire; elle est associée à une plus grande fragilité de l'acier.

La formation de cette structure dépend de la grosseur du grain de l'austénite mère, donc des conditions thermiques d'austénitisation et de

(*) Séance du 12 juillet 1954.

(1) Dans un cristal cubique centré, les ségrégations sont dodécaédriquement orientées, fournissant, sur une coupe plane, un bien plus grand nombre d'orientations auxquelles l'un de nous (A. Portevin, *Rev. Mét.*, 41, 1944, p. 323), a donné le nom de structure de Belaïew.

la loi du refroidissement ultérieur, c'est-à-dire des mêmes facteurs que ceux dont dépend la formation des constituants de trempe (perlite, bainite, martensite).

On peut donc, *a priori*, recourir aux deux modes de représentation utilisés pour indiquer la formation de ces constituants : soit aux courbes caractéristiques ([2]) de coordonnées température de chauffage et vitesse de refroidissement, c'est ce qu'ont fait Hannemann et Schrader ([3]), soit aux courbes T.T.T. ou isausténitiques, c'est ce que nous nous sommes proposés.

Déjà en 1941, l'un de nous, en collaboration avec Jolivet, étudiant un acier hypoeutectoïde à 0,6 % C, signalait l'existence de deux modes

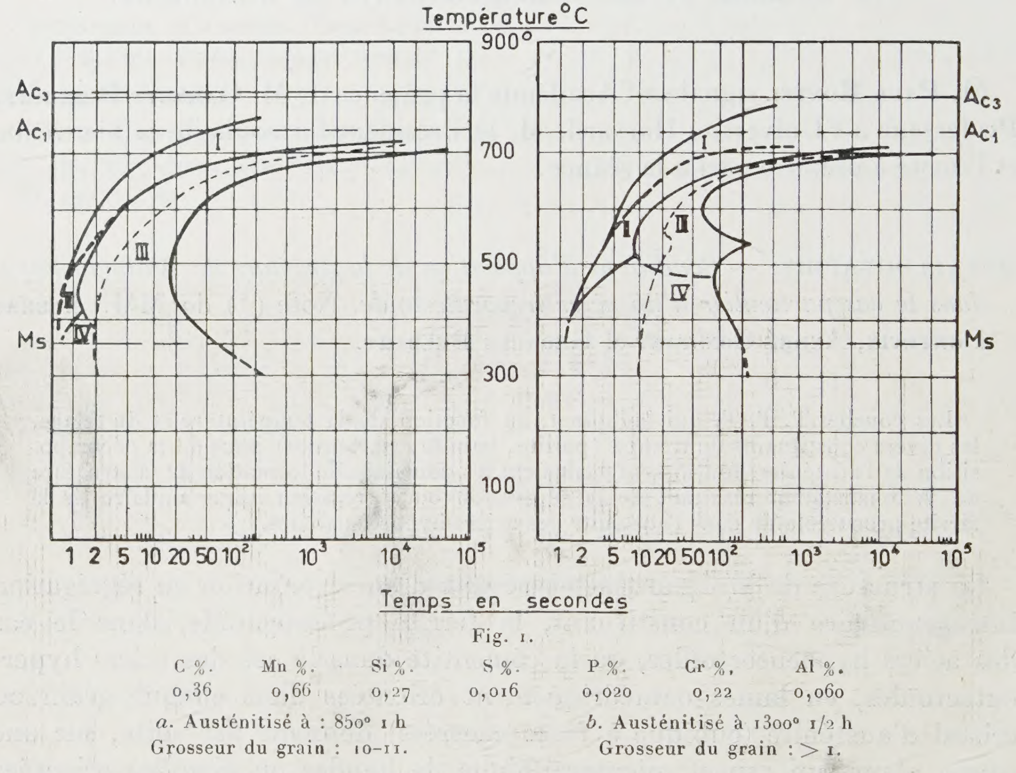


Fig. 1.

C %.	Mn %.	Si %.	S %.	P %.	Cr %.	Al %.
0,36	0,66	0,27	0,016	0,020	0,22	0,060

a. Austénitisé à : 850° 1 h — Grosseur du grain : 10-11.

b. Austénitisé à 1300° 1/2 h — Grosseur du grain : > 1.

Fig. 1. — Courbes T. T. T. d'un acier à 0,36 % C, 0,66 % Mn et 0,28 % Cr après ansténitisation à : *a.* 850° 1 h. *b.* 1300° 1/2 h.

I : ferrite granulaire « properlitique ».
II : ferrite aciculaire « probainitique ».
III : plages carburées de type perlitique.
IV : bainite.

([2]) A. Portevin, *Chimie et Industrie*, 2, 1919, p. 1139.

([3]) *Atlas Métallographique*, 1, 1935, p. 30. On peut obtenir ce résultat avec le minimum d'expérimentation, en ayant recours à la méthode des gradients croisés, en utilisant l'éprouvette proposée par M. Henri Granjon (*Comptes rendus* 235, 1952, p. 173).

de formation de la ferrite en relation avec la température de transformation : granulaire à haute température, aciculaire à basse température, et montrait qu'il y avait modification de la cinétique du dépôt au passage d'un type à l'autre.

La présente étude a porté sur un acier hypoeutectoïde à 0,36 % C, 0,66 % Mn et 0,22 % Cr, dont la courbe T.T.T. dans les conditions normales d'austénitisation : 850° pour 1 h, est représentée figure 1 *a*. Cette courbe T.T.T. comprend quatre domaines désignés par les chiffres romains : I, II, III, IV, correspondant aux quatre types de structures que l'on rencontre dans les aciers hypoeutectoïdes et qui sont rappelés sur la légende.

La figure 1 *b* représente la courbe T.T.T. du même acier, mais austénitisé cette fois à 1300° pendant 30 mn en atmosphère d'argon. Par rapport à la courbe 1 *a*, on remarque que l'élévation de la température d'austénitisation se traduit par des modifications importantes des différents domaines de la courbe T.T.T. En particulier, l'importance des domaines II et IV correspondant à la formation de constituants aciculaires, sous forme de ferrite ou de bainite, augmente considérablement.

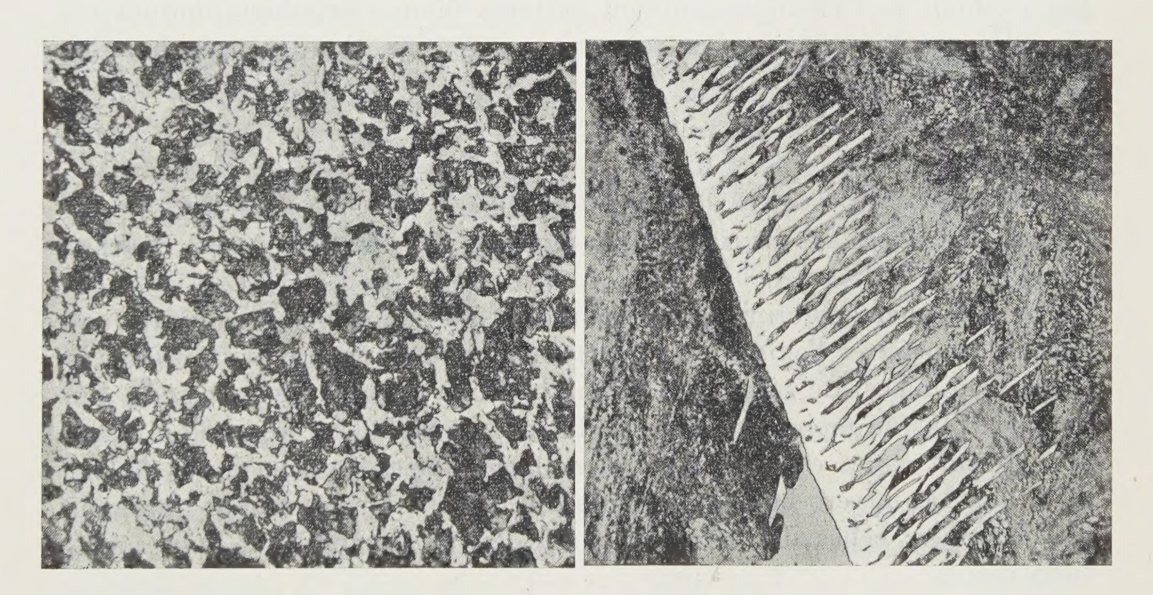


Fig 2. Fig. 3.

Fig. 2. — Acier à 0,36 % C Austénitisation : 850° 1 h. Trempe isotherme à 600° 30 s. Ferrite granulaire-Perlite (× 540).

Fig. 3. — Acier à 0,36 % C Austénitisation : 1300° 1/2 h. Trempe isotherme à 600° 30 s. Ferrite aciculaire-Perlite-Martensite (× 540).

C'est ainsi que dans les mêmes conditions de traitement isotherme : 600° pendant 30 s, on obtient uniquement des constituants granu-

laires après austénitisation à 850° (*fig.* 2) alors que la ferrite formée est déjà nettement aciculaire après austénitisation à 1300° (*fig.* 3).

Pour l'acier étudié, austénitisé à 850°, la position des différents domaines de la courbe T.T.T. montre qu'il est extrêmement peu probable d'obtenir par traitement une structure de type aciculaire. Par contre, après austénitisation à 1300°, la formation de structure de Widmanstätten est pratiquement inévitable puisque, quelle que soit la vitesse de refroidissement considérée, la courbe de refroidissement coupe presque à coup sûr le domaine II ou le domaine IV. Pour des vitesses de refroidissement croissantes, la structure formée passera de la forme à ferrite aciculaire et plages carburées de type perlitique à la forme à bainite pure en passant par les étapes intermédiaires à ferrite aciculaire, plages carburées et bainite, et ferrite aciculaire et bainite seule.

Plus la température d'austénitisation est élevée, plus la tendance à la formation orientée s'accentue; en dehors de l'influence évidente de la grosseur du grain, il est permis de se demander si l'on ne retrouve pas ici l'action d'un phénomène de déshomogénéisation à haute température analogue à ceux signalés par Colombier, les atomes de carbone pouvant par exemple se rassembler suivant certains plans cristallographiques du réseau austénitique, ce qui entraînerait une germination orientée dans les plans voisins.

SÉROLOGIE. — *Les hétéro-hémagglutinines des Ophidiens et des Chéloniens.* Note (*) de MM. **René Dujarric de la Rivière, Jean Fine** et **André Eyquem.**

Les hétérohémagglutinines du sérum ont été l'objet de travaux qui ont permis de préciser l'existence de certaines interrelations entre différentes espèces animales. Le sérum des animaux d'une même espèce possède une aptitude plus ou moins grande à agglutiner les globules rouges d'animaux appartenant à des espèces plus ou moins éloignées de celle qui a fourni le sérum. Les hétéro-hémagglutinines du sérum humain sont maintenant bien connues; celles des sérums de reptiles, par exemple, le sont beaucoup moins.

Dans la classe des Reptiles, seuls les Ophidiens ont fait l'objet de recherches (Do Amaral et Klobusitsky, Bond).

Nous avons examiné plus particulièrement le sérum de deux espèces de Reptiles Ophidiens appartenant au genre *Vipera* : *V. aspis* et *V. ursini* et deux espèces de Chéloniens *Chelonia imbricata* L. (ou Caret) et *Chelonia*

(*) Séance du 12 juillet 1954.

mydas L. (ou Tortue franche) dont les échantillons nous ont été adressés par M. Montestruc, Directeur de l'Institut Pasteur de la Martinique.

Nous avons recherché les hétéro-hémagglutinines à 22° en mettant en contact 0,2 ml de sérum avec 0,05 ml d'une suspension de globules rouges à 2 % en eau physiologique. La lecture se fait après une demi-heure de contact et après centrifugation. Dans le sérum de *Vipera aspis* et *Vipera ursini*, nous avons observé la présence, d'une part, d'hétéro-hémagglutinines décelant spécifiquement les antigènes érythrocytaires humains A et B, une hétéroagglutinine décelant l'antigène érythrocytaire A du Cheval et, d'autre part, des hétéro-hémagglutinines actives sur les érythrocytes de : Cheval, Mulet, Ane, Mouton, Porc, Chat, Lapin, Rat, Souris, Merion, Hamster, Chimpanzé, Cynocéphale (*G. papio*), Poule, Oie, Canard, Pigeon, ainsi que sur les globules rouges de certains bœufs et de certaines chèvres.

Ces sérums se révèlent incapables d'agglutiner les érythrocytes de Cobaye et de Chien.

Le sérum de *Chelonia imbricata* L. possède des hétéro-hémagglutinines actives sur les globules rouges de : Cheval, Mulet, Ane, Mouton, Lapin, Rat, Souris, Merion, Hamster, Chimpanzé, Cynocéphale, les globules rouges de certains bœufs et de certaines chèvres. Ce sérum n'agglutine pas les érythrocytes humains quel que soit leur groupe sanguin, les globules rouges des oiseaux, ainsi que les globules rouges de Cobaye et de Chien.

Le sérum de *Chelonia mydas* L. possède des hétéro-agglutinines actives sur les globules rouges de : Cheval, Mulet, Rat, Merion, Chimpanzé, Cynocéphale et de certains Lapins, mais n'agglutine pas les globules humains quel que soit leur groupe sanguin; les globules rouges de Bœuf, de Souris, de Cobaye, de Chien, ainsi que les globules rouges des Oiseaux (Poule, Oie, Canard, Pigeon).

Les agglutinines mises en évidence dans le sérum de *Chelonia mydas* ont une activité beaucoup plus faible que celles existant dans le sérum de *Vipera* et dans celui de *Chelonia imbricata.*

Il convient de remarquer que les quatre espèces de reptiles que nous avons étudiées ne présentent pas d'hétéro-hémagglutinines actives sur les globules rouges de Chien et de Cobaye, alors que leur sérum agglutine les globules rouges de certains animaux tels que le Rat et le Cheval.

Les hétéro-hémagglutinines présentes dans le sérum de certains ophidiens et de certains chéloniens peuvent — par des absorptions sélectives à l'aide d'érythrocytes porteurs d'antigènes connus — permettre de rechercher la spécificité de ces hétéro-agglutinines et d'individualiser des fractions antigéniques communes aux érythrocytes des différentes espèces animales étudiées.

MÉDECINE EXPÉRIMENTALE. — *Étude de la surcharge aqueuse prolongée chez le Rat.* Note de MM. **Léon Binet**, **Pierre Dejours** et **Nikias Moumouzias**.

L'existence d'une relation entre le développement morphologique du rein et le travail de formation de l'urine n'est plus mise en doute à l'heure actuelle. Chaque fois qu'on augmente le travail d'un rein par ablation de l'autre ou le travail osmotique des deux reins par surcharge alimentaire prolongée en cristalloïdes, une hypertrophie rénale se développe ([1]), ([2]). D'autre part, le travail osmotique du rein serait minimum, si l'animal formait une urine isotonique au plasma ([3]). Enfin, l'hypertrophie rénale provoquée par une surcharge en NaCl ou en urée s'accompagne de modifications du fonctionnement rénal (qui permettent de parler d'adaptation fonctionnelle à cette surcharge) ([4]).

La question se pose donc de savoir ce que deviennent le poids du rein et le fonctionnement de cet organe, lorsqu'on diminue le travail osmotique du rein par une surcharge d'eau pure.

Méthodes. — L'expérience porte sur 36 Rats mâles témoins (lot I), et 41 Rats mâles expérimentaux (lot II), recevant 5 à 8 cm^3 d'eau par tubage intragastrique trois fois ou cinq fois par jour suivant les séries. Les tubages gastriques sont répartis dans la journée entre 9 et 20 h. Après quatre à neuf semaines, les animaux sont mononéphrectomisés à droite, six semaines plus tard ils sont sacrifiés. Au cours de l'expérience, on relève journellement le poids des animaux, le volume des boissons prises spontanément; les urines sont prélevées, leur concentration totale, leur concentration en chlore et en urée mesurées. Avant et après mononéphrectomie est pratiqué un test de surcharge en eau par injection forcée de 8 cm^3 d'eau par voie intragastrique. La quantité et la qualité des urines sont étudiées au cours des 8 h consécutives. De même est pratiqué un test de surcharge aiguë en NaCl où les effets sont suivis de façon continue pendant quelques heures ([5]). Le rein droit au moment de la mononéphrectomie, le rein gauche lors du sacrifice de l'animal sont pesés. Toutes ces mesures sont faites chez les animaux témoins et expérimentaux.

Résultats. Discussion. — Dans tous les cas, la croissance est restée normale. C'est seulement dans le cas d'ingestion forcée de 8 cm^3 à chaque prise, que la croissance est perturbée.

([1]) P. Dejours, *Adaptation pondérale et fonctionnelle du rein à la surcharge en cristalloïdes chez le Rat. Thèse Méd.*, Paris, 1950.

([2]) L. Binet et P. Dejours, *IIIe Congrès Médical International d'Évian*, septembre 1951.

([3]) J. D. Newburgh, *J. Clin. Invest.*, 22, 1943, p. 439-446.

([4]) L. Binet, P. Dejours et A. Lacaisse, *C. R. Soc. Biol.*, 145, 1951, p. 950-953.

([5]) L. Binet, P. Dejours et M. Marquis, *C. R. Soc. Biol.*, 147, 1953, p. 1989-1992.

Malgré la réalisation d'une surcharge aqueuse obligatoire, apparemment considérable, la quantité d'eau ingérée librement est peu diminuée (*fig.* 1); par exemple, un animal sous surcharge de 35 cm³ par jour boit librement une moyenne de 18,5 cm³ par jour, ce qui représente une ingestion quotidienne d'eau de 50,5 cm³ en moyenne au lieu de 22 cm³ en moyenne chez l'animal normal à boisson libre.

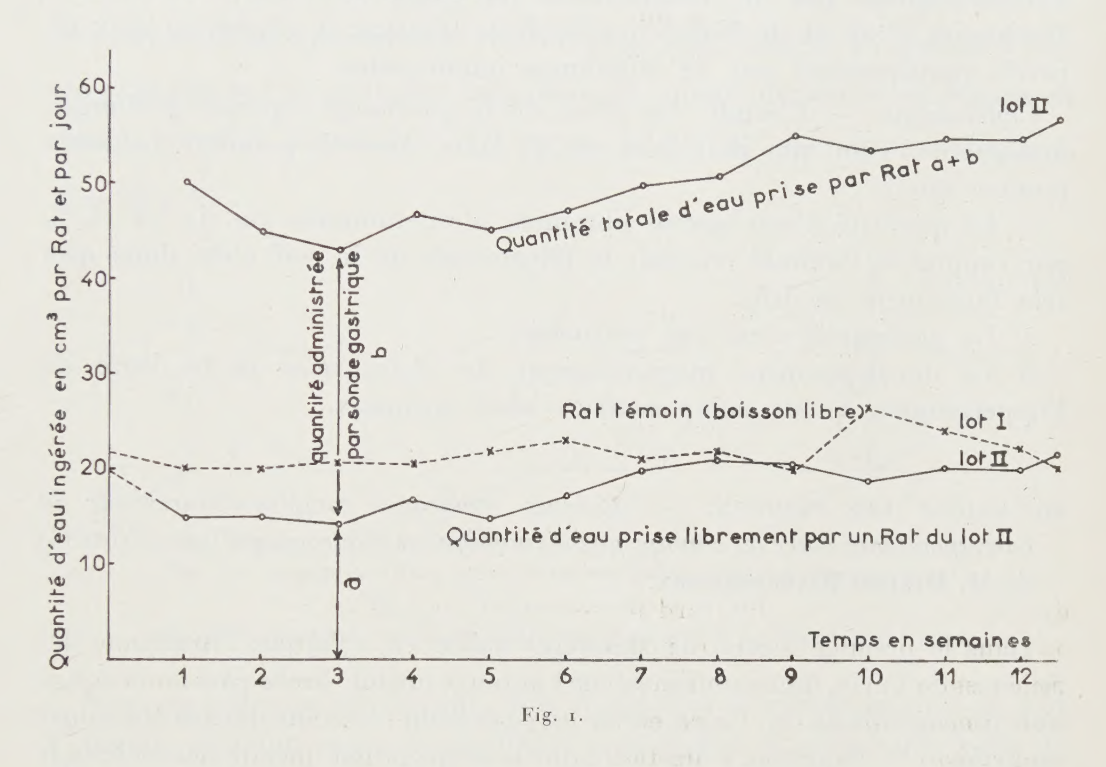


Fig. 1.

Bien entendu, les urines sont abondantes chez les animaux à la surcharge aqueuse. Les concentrations totales, chlorée et uréique, sont basses. Le poids des reins n'est pas modifié, aussi bien des reins normaux que du rein restant après la mononéphrectomie; c'est-à-dire que l'hypertrophie compensatrice est la même chez les animaux normaux que chez les animaux à la surcharge aqueuse.

La comparaison des réactions à l'ingestion forcée d'eau des animaux témoins et expérimentaux en ce qui concerne la courbe de diurèse et les concentrations ne fait pas apparaître de différences importantes. Le seul fait observé dans trois expériences de surcharge d'eau avant et après mononéphrectomie semble être la relative rapidité de l'effet diurétique à l'ingestion forcée d'eau chez les Rats du lot II. Le test de surcharge de NaCl ne montre pratiquement aucune différence entre les lots témoins et expérimentaux.

Les faits sans doute les plus frappants qui ressortent de cette étude sont :

La parfaite tolérance des Rats à la surcharge aqueuse. Malgré l'ingestion forcée de 35 cm^3 d'eau, l'animal continue à boire spontanément presque autant d'eau que l'animal témoin. Une telle perturbation dans le métabolisme hydrique ne trouble pas la croissance de l'animal; l'augmentation considérable de la diurèse, la modification de la qualité des urines ne s'accompagnent pas de modifications du poids des reins. L'étude des surcharges d'eau et de NaCl chez les Rats témoins et expérimentaux ne révèle pratiquement pas de différences importantes.

Conclusions. — L'étude des effets de la surcharge aqueuse prolongée atteignant 35 cm^3 par jour faite sur 41 Rats observés pendant des mois montre que :

1° La quantité d'eau ingérée librement n'est diminuée que de 5 à 15 % par rapport à l'animal normal; le phénomène de la soif n'est donc que très faiblement modifié.

2° La croissance n'est pas perturbée.

3° Le développement morphologique des deux reins et le degré de l'hypertrophie rénale compensatrice sont normaux.

MÉCANIQUE DES FLUIDES. — *Quelques remarques complémentaires sur la correspondance entre les champs gazodynamique et électromagnétique.* Note (*) de M. **Dimitri Riabouchinsky.**

Dans le premier recueil de Mémoires publié en 1759 par l'Académie des Sciences de Turin, figure un Travail de Lagrange intitulé *Recherches sur la nature de la propagation du son.* Ce problème est également considéré dans sa *Mécanique analytique* ([1]). Lagrange y démontre que la propagation linéaire des ondes à la surface d'une mince couche d'eau stagnante et celle du son dans l'air sont déterminées par la même équation aux dérivées partielles que les oscillations transversales d'une corde vibrante.

Je me suis appliqué précédemment ([2]) à préciser les points de contact et de divergence entre les équations régissant les petits mouvements d'un gaz parfait et celles de Maxwell. Les figures schématiques ci-contre permettent de bien les mettre en évidence.

Dans la figure 1 la variation dans le temps de la profondeur de l'eau, ou bien de la masse $\vec{h}\rho\, dx dy$ où ρ est sa densité, et de celle de la pression $\vec{p}$ normale aux parois du canal, peuvent être considérées comme typiques pour une onde transversale, tandis que les variations dans le temps des vecteurs vitesse $\vec{V}$ et

(*) Séance du 12 juillet 1954.

([1]) 3e édition, t. I, seconde partie, Paris, 1853, p. 292-296.

([2]) *Comptes rendus*, **221**, 1945, p. 391.

accélération $\dot{\vec{V}}$, colinéaire à la célérité $\vec{c}$ de l'onde, conduisent à considérer cette même onde comme longitudinale. On peut en dire autant de la propagation du son dans l'air, si l'on adopte le schéma de la figure 2. Mais dans une onde électromagnétique (*fig.* 3) il n'y a que des oscillations transversales, celles des vecteurs $\vec{p}$, $\vec{V}$ et $\dot{\vec{V}}$, tandis que le vecteur $\vec{\rho}$, colinéaire à $\vec{c}$, reste invariable. Dans les trois cas considérés les vecteurs $\vec{p}$, $\vec{\rho}$, $\dot{\vec{V}}$ déterminent un système d'axes trirectangles et l'on peut dire que, dans ces conditions, une force $\vec{\mathcal{F}}$ apparaît comme produit vectoriel d'une masse dirigée $\vec{M}$ par une accélération, $\vec{\mathcal{F}} = \vec{M} \times \dot{\vec{V}}$.

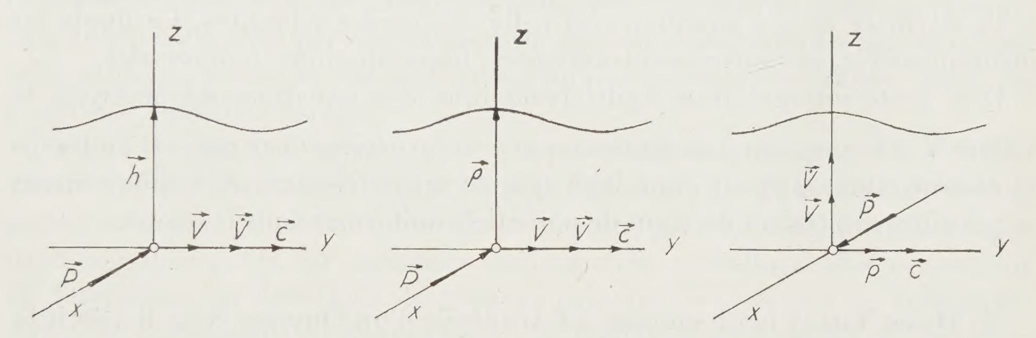


Fig. 1. — Propagation d'une onde à la surface d'une eau stagnante peu profonde.

Fig. 2. — Propagation du son dans l'air.

Fig. 3. — Propagation des ondes électromagnétiques dans un éther hypothétique.

Nous rappellerons maintenant, en la complétant, la transformation qui nous a permis d'établir une correspondance univoque et réciproque entre les éléments constitutifs des champs gazodynamique et électromagnétique. En admettant que les vitesses sont suffisamment petites pour qu'on puisse négliger leur carré, l'équation de la conservation de la masse et celles d'Euler prennent la forme ([3])

$$(1) \qquad \operatorname{div} \vec{V}_1 = -\frac{1}{c}\frac{\partial p}{\partial t}, \qquad \overrightarrow{\operatorname{grad}}\, p = -\frac{1}{c}\frac{\partial \vec{V}_1}{\partial t}, \qquad \vec{V}_1 = \rho_0 c \vec{V} = \rho_0 c V \vec{j}_1.$$

Prenons le produit scalaire des deux membres de la première des équations (1) et le produit vectoriel des deux membres de la seconde par $\vec{i}_1$, en tenant compte des relations

$$\operatorname{div} V_1 \vec{j}_1 = \operatorname{div}\left(V_1 \vec{k}_1 \times \vec{i}_i\right) = \vec{i}_1 \operatorname{curl} V_1 \vec{k}_1, \qquad \overrightarrow{\operatorname{grad}}\, p \times \vec{i}_1 = \operatorname{curl} p\vec{i}_1,$$

$$\vec{V}_1 = V_1 \vec{j}_1 \times \vec{i}_1 = -V_1 \vec{k}_1 = -\vec{V}_2, \qquad \operatorname{curl} \vec{p} = \vec{\rho} \times \dot{\vec{V}}, \qquad -\operatorname{curl} \vec{p} = \dot{\vec{V}} \times \vec{\rho}.$$

([3]) Ces équations ont déjà figuré dans une Note antérieure (*Comptes rendus*, **221**, 1945, p. 432), mais leur démonstration comportait une inexactitude, que je rectifie actuellement.

Il vient ainsi (³)

$$\text{curl}\,\vec{V}_2 = \frac{1}{c}\frac{\partial \vec{p}}{\partial t}, \qquad \text{curl}\,\vec{p} = -\frac{1}{c}\frac{\partial \vec{V}_2}{\partial t}.$$

Dans le cas des mouvements plans ces équations se réduisent à

$$\frac{\partial p_z}{\partial t} = \rho_0 c^2 \left(\frac{\partial v}{\partial x} - \frac{\partial u}{\partial y}\right), \qquad -\rho_0 \frac{\partial u}{\partial t} = \frac{\partial p_z}{\partial y}, \qquad \rho_0 \frac{\partial v}{\partial t} = \frac{\partial p_z}{\partial x}$$

et, en posant $v = 0$, à

$$\frac{\partial p_z}{\partial t} = -\rho_0 c^2 \frac{\partial u}{\partial y}, \qquad \frac{\partial p_z}{\partial y} = -\rho_0 \frac{\partial u}{\partial t}, \qquad c^2 \frac{\partial^2 u}{\partial y^2} - \frac{\partial^2 u}{\partial t^2} = 0.$$

La dernière de ces équations est celle des cordes vibrantes. Le fluide est incompressible, le mouvement rotationnel, les oscillations transversales.

Dans cette interprétation hydrodynamique des équations de Maxwell, la vitesse $\vec{V}$ et la pression $\vec{p}$ ne figurent que comme dérivées par rapport au temps et comme *curls*; on peut donc leur ajouter respectivement, des mouvements et pressions arbitraires dérivant de potentiels uniformes dans le temps.

M. **Henri Villat** fait hommage à l'Académie d'un Ouvrage dont il a écrit la *Préface* de MM. Jean Abelé et Pierre Malvaux intitulé : *Vitesse et univers relativiste*, avec une *note finale* de Olivier Costa de Beauregard.

CORRESPONDANCE.

L'Académie est informée de la réunion à Bangkok, Thaïland, en janvier 1958, du **IX**ᵉ « **Pacific Science Congress** ».

M. le **Secrétaire perpétuel** signale, parmi les pièces imprimées de la Correspondance :

1° *Persistance du Type de Mechta-el-Arbi en Afrique du Nord*, par Pierre A. Vassal.

2° *Bodas de oro de la Real Sociedad española de fisica y quimica*, 15-25 *abril* 1953. *Cronica de los actos commemorativos, conferencias generales, coloquios y sesiones cientificas.*

3° Union géodésique et géophysique internationale. Association de Météorologie. Réunion de Rome, 14-25 septembre 1954. *Programme. Résumé des communications.*

MÉCANIQUE PHYSIQUE. — *Emploi de la platine de Federoff pour la détermination des trois différences des tensions principales dans les modèles figés.* Note de MM. **Roger Fleury** et **Félix Zandman**, présentée par M. Joseph Pérès.

Dans la méthode dite des « contraintes figées » actuellement d'un emploi courant dans les problèmes photoélastiques à trois dimensions, on réalise un modèle en matière plastique thermodurcissable, lequel, refroidi sous charge, puis déchargé, présente une biréfringence caractéristique des contraintes initiales.

La détermination photoélasticimétrique de ces contraintes exige en fait la connaissance préalable des directions principales en chaque point intéressant, afin de pouvoir découper normalement à l'une de ces directions des lames qui sont examinées ensuite suivant la technique classique employée pour les modèles à deux dimensions.

Jusqu'à présent, il semble que les expérimentateurs aient tous utilisé quatre modèles identiques, l'un servant à déterminer les directions des découpages, les trois autres étant utilisés pour obtenir, par point étudié, trois coupes trirectangulaires. Or, les méthodes classiques des cristallographes permettent de déterminer les directions de tensions principales ainsi que les trois différences de ces tensions en chaque point du modèle en n'effectuant qu'une seule coupe, de direction arbitraire, fixée uniquement par des considérations d'exploration. Il suffit, en effet, de mettre cette coupe sur une platine théodolite universelle permettant de diriger les axes optiques suivant l'axe de visée d'un microscope polarisant. On obtient ainsi en deux visées l'angle 2β des axes optiques, lié, comme on sait, aux différences des indices principaux de réfraction par les relations :

$$\sin^2\beta = \frac{n_m - n_p}{n_g - n_p} \qquad \text{et} \qquad \cos^2\beta = \frac{n_g - n_m}{n_g - n_p}.$$

Les lois fondamentales de la photoélasticimétrie donnant entre les indices principaux de réfraction et les tensions principales, les relations

$$\begin{aligned} \delta_1 &= (n_f - n_p)\, e_1 = C(\sigma_f - \sigma_p)\, e_1, \\ \delta_2 &= (n_m - n_p)\, e_2 = C(\sigma_m - \sigma_p)\, e_2, \\ \delta_3 &= (n_f - n_m)\, e_3 = C(\sigma_f - \sigma_m)\, e_3, \end{aligned}$$

la solution d'un problème tridimensionnel revient donc à mesurer l'angle 2β, l'un des retards optiques et l'épaisseur de la lame étudiée.

L'angle 2β peut être mesuré sans difficultés à $\pm 0{,}5^\circ$, l'un des retards principaux au centième de longueur d'onde et l'épaisseur à $\pm 0{,}005$ mm. Avec les matériaux photoélastiques courants, l'épaisseur de la lame étudiée doit être de l'ordre du millimètre.

Nous avons appliqué cette méthode à divers cas particuliers dont la solution mathématique était connue et à d'autres cas dont la solution avait été donnée par les méthodes courantes. La concordance a été excellente avec des manipulations considérablement réduites et une finesse d'examen bien supérieure. Par exemple, dans l'étude d'une éprouvette cylindrique de 22 mm de diamètre, percée d'un trou normal à l'axe et soumise à la traction simple, la détermination de la seule contrainte longitudinale le long d'une génératrice du trou avait conduit Frocht [1] à procéder à 8 découpages longitudinaux, le nombre des points examinés étant limité par le nombre des coupes réalisées. Or, *une seule* plaquette découpée dans un modèle de mêmes dimensions nous a permis d'abord d'explorer 30 points sur la même génératrice, la seule limitation résultant de la puissance du microscope utilisé, et également de déterminer en chaque point les contraintes transversales.

HYDRAULIQUE. — *Sur les changements de régime dans les canalisations. Étude cinématographique de la transition.* Note [*] de M. **Louis A. Sackmann**, présentée par M. Joseph Pérès.

Rappel des travaux antérieurs et notations. — L'étude de la transition des régimes d'écoulement est entreprise par l'examen des oscillations du jet libre s'échappant d'une canalisation horizontale : pour une énergie totale donnée (charge motrice constante) et un nombre de Reynolds à l'intérieur du domaine de transition, les saccades du jet, témoins de la variation brusque de l'énergie cinétique restante du fluide, correspondent aux alternances des régimes laminaire et turbulent dont l'énergie dissipée par frottement est différente (lois de Poiseuille et de Blasius).

La caractéristique du phénomène est la vitesse de débit du moment U_*, variable en fonction du temps selon les alternances des régimes, et dont la valeur moyenne U est la vitesse de débit mesurée volumétriquement. La mesure de U_* est ramenée à celle de la portée horizontale du jet libre parabolique. L'examen du phénomène révèle que le jet libre oscille entre deux positions extrêmes, auxquelles correspondent deux vitesses du moment U_L et U_T (régime laminaire et turbulent), sans jamais s'immobiliser à une position intermédiaire.

Une première hypothèse de travail avait été formulée, en admettant que les régimes alternants se succèdent brutalement et que la fonction $U_* = f(t)$, *discontinue à chaque alternance, est schématisée par une courbe en créneaux dont les*

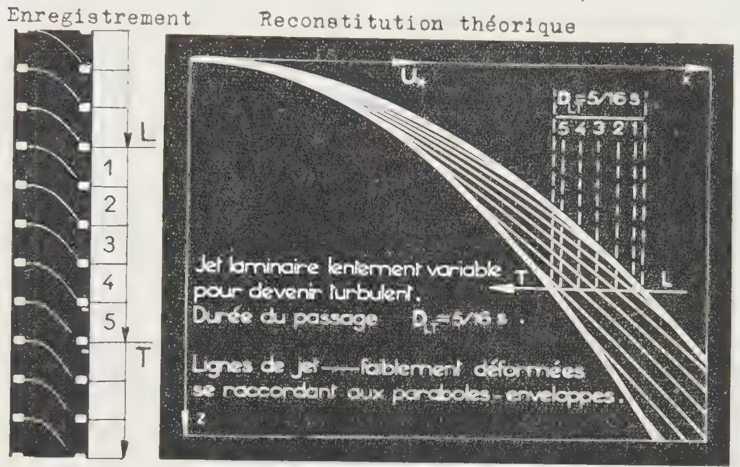
---

[1] *Photoelasticity*, 2, p. 439 (John Wiley and Sons).

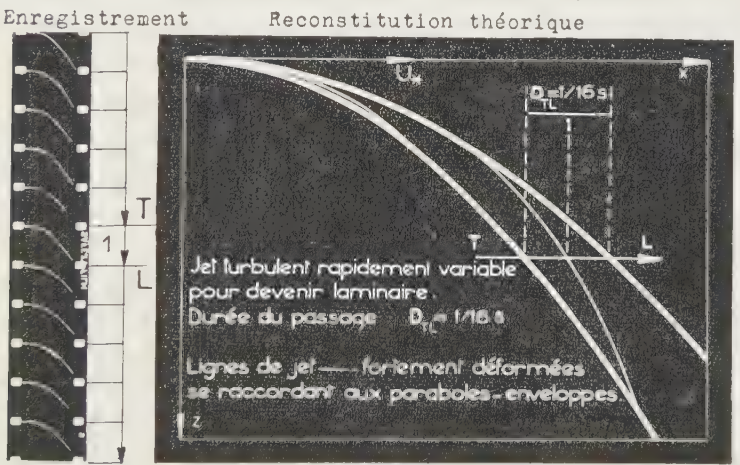
[*] Séance du 5 juillet 1954.

paliers ont pour ordonnées U_L *et* U_T. Il suffisait, dans le cadre de ces travaux, de mesurer les portées extrêmes du jet oscillant (¹).

Passage du régime laminaire au régime turbulent
(Etablissement de la Turbulence)



Passage du régime turbulent au régime laminaire
(Amortissement de la Turbulence)



SUR LES CHANGEMENTS DE REGIME DANS LES CANALISATIONS
ETUDE CINEMATOGRAPHIQUE DE LA TRANSITION

Objet des travaux actuels et Principe expérimental. — En vue d'étudier de plus près la fonction $U_* = f(t)$, l'objet des travaux actuels consiste à faire l'enregistrement cinématographique du phénomène : avec la fréquence

---

(¹) L. A. Sackmann, *Comptes rendus*, 227, 1948, p. 328 et précédentes; *Coll. Int. Mécanique Poitiers*, 251, *P. S. T. Air*, 1950; *Congr. Int. Mécan. Istanbul*, 1952 (à paraître).

normale n de 16 images/s, on définit les singularités de la fonction $f(t)$ à $1/n = 0{,}06$ s près, la durée des instantanés, $1/2\,n = 0{,}03$ s, étant suffisante pour immobiliser très nettement sur le film les images du jet liquide.

Résultats. — Nous rapportons ici les résultats pour le milieu du domaine de transition (vitesse de débit U correspondant au nombre de Reynolds critique) où les régimes alternants sont également probables.

Deux faits significatifs nouveaux du phénomène sont mis en évidence :

1° *Les passages réciproques des régimes* $L \rightleftharpoons T$ *ont des durées finies*, puisque, au cours du temps, des images de jet s'intercalent entre les images extrêmes paraboliques L et T (*voir* enregistrements de la figure).

La fonction $U_* = f(t)$ n'est donc pas discontinue aux alternances, mais caractérisée par une constante de temps $D_{L \gtrless T}$ du passage des paliers $U_L \rightleftharpoons U_T$.

2° *Les passages réciproques des régimes sont dissymétriques :* $D_{L>T} > D_{T>L}$:

— le régime turbulent s'établit relativement lentement : $D_{L>T} \sim 5/16$ s;

— Le régime laminaire s'établit relativement rapidement : $D_{T>L} \sim 1/16$ s.

Théorie élémentaire. — Une nouvelle hypothèse peut être formulée, en admettant que durant les alternances, la vitesse U_* *évolue linéairement en fonction du temps entre les limites* U_L *et* U_T.

On pourra alors calculer la forme des lignes du jet intermédiaires qui, du point de vue analytique, jouent le rôle de lignes d'émission, au sens des variables de Lagrange de la cinématique d'un mouvement non permanent. Ces lignes s'appuient sur les paraboles L et T qui en sont les enveloppes.

Les résultats de calcul, adaptés aux conditions d'expérience, sont présentés face aux enregistrements; on retrouve l'allure typique du phénomène :

— jet laminaire peu déformé et lentement variable pour devenir turbulent;

— jet turbulent très déformé et rapidement variable pour devenir laminaire.

Conclusions. — Une fréquence cinématographique plus élevée, et surtout l'enregistrement continu, permettront d'analyser plus finement l'allure intime du phénomène, ce que nous aurons l'occasion d'exposer prochainement.

ASTRONOMIE. — *Sur l'application de l'étude de l'agitation atmosphérique par la méthode de Hartmann au choix d'un emplacement d'observatoire.* Note (*) de M. **Jean Rösch**, présentée par M. André Danjon.

Le procédé d'étude de la forme de la surface d'onde tombant sur un objectif astronomique décrit précédemment (1) semble aisément utilisable dans une prospection étendue destinée au choix d'un emplacement d'observatoire, et les résultats obtenus jusqu'ici par cette méthode dans le cas

(*) Séance du 12 juillet 1954.

(1) J. Rösch, Communication à la Société française de Physique, 23 février 1954, *Journal de Physique*, 15, 1954, p. 39 S.

d'un grand réfracteur déjà existant indiquent clairement les avantages qu'elle offrirait pour une telle investigation.

Rappelons que la méthode n'est autre que celle de Hartmann employée pour l'étude des objectifs en laboratoire. Elle a été utilisée au Pic-du-Midi sur l'objectif de 60 cm ($F = 18$ m) du Grand Coudé de l'Observatoire de Paris, couvert d'un écran percé de 12 trous de 85 mm de diamètre répartis en deux couronnes concentriques. Les 12 pinceaux sont reçus sur un film de 16 mm, hors du foyer. La méthode de mesure et de dépouillement qui conduit à la surface d'onde a déjà été décrite. Depuis la rédaction de l'article cité, la cadence a pu être portée à 7 images par seconde pour une étoile de magnitude + 0,24 (α Bootis). Les résultats les plus intéressants en vue de l'application à une campagne de prospection sont les suivants :

1° Sur un cercle de 60 cm de diamètre, il est la plupart du temps impossible de considérer la surface d'onde comme une portion de plan. Pour une *turbulence* estimée voisine de 0″,25 à 0″,30 par la méthode de l'aspect de la figure de diffraction ([2]), les différences de marche entre les *creux* et les *crêtes* de la surface d'onde peuvent atteindre une longueur d'onde : il n'y a pas lieu de s'en étonner, car l'aspect de la figure de diffraction traduit une moyenne. Les distances, sur la surface, entre *creux* et *crêtes* se chiffrent en décimètres. L'intervalle de 1/7° de seconde n'est pas toujours assez court pour permettre de suivre la déformation de la surface d'onde.

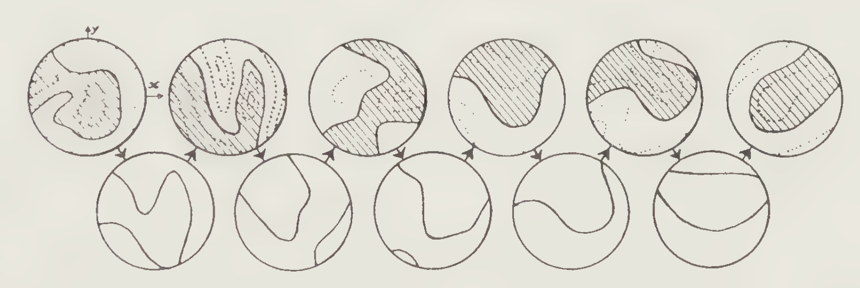


Fig. 1. — Exemple de variation dans le temps de la déviation des rayons dans la direction de l'axe des x, sur un objectif de 60 cm de diamètre. *Ligne supérieure* : figures consécutives (7 par seconde) déduites des mesures; *ligne inférieure* : figures intermédiaires obtenues par interpolation. (Équidistance des courbes : 0″,15).

Si l'on veut connaître le caractère général de la turbulence en vue de choisir l'emplacement d'un instrument de grand diamètre, il importe donc d'essayer de le faire au moyen d'un instrument sinon aussi grand, du moins d'un diamètre largement supérieur à la limite de quelques décimètres au-dessous de laquelle on trouvera trop souvent une portion de surface d'onde assimilable à un plan, alors qu'il n'en serait rien sur l'étendue totale de l'objectif du futur instrument.

([2]) Danjon et Couder, *Lunettes et Télescopes*.

2° Certaines des figures obtenues sur une étoile, et celles obtenues par autocollimation (une source étant placée au foyer de l'instrument, et un miroir plan immédiatement devant l'objectif) la coupole étant soit ouverte, soit fermée, montrent avec évidence l'influence primordiale des *effets de trappe* (échanges d'air entre l'intérieur de la coupole et l'extérieur) et des *effets de tube*. C'est ainsi que les figures reproduites ci-dessous montrent une déformation importante, persistant, avec quelques fluctuations, sur *certains* pinceaux, donc nécessairement liées à un effet instrumental.

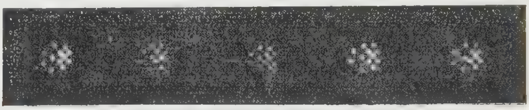



Fig. 2. — Deux groupes d'images consécutives, même instrument, soirées différentes. Diamètre moyen d'une image 10″.

Ces effets de tube peuvent donc altérer considérablement l'estimation de la *turbulence*, même si l'instrument est installé en plein air; à plus forte raison si l'on y ajoute les effets de trappe d'une coupole du type conventionnel.

Il semble possible de mettre en œuvre la méthode de Hartmann au moyen d'un appareillage répondant aux conditions ci-dessous, tout en restant facile de construction, de transport, et de maniabilité.

En effet, rien n'oblige à utiliser un objectif unique ayant le diamètre voulu, et l'on peut se contenter d'un jeu de petits objectifs ou miroirs de même longueur focale, répartis uniformément sur la surface à étudier. Aucune condition sévère d'égalité des longueurs focales, ou de centrage, n'est imposée, puisque les pinceaux sont utilisés séparément, qu'on mesure des directions de rayons (et non des différences de marche), et qu'une déformation systématique de la figure-type est admise, pourvu qu'elle soit invariable pendant les deux à trois minutes nécessaires pour une série de poses. Pour les mêmes raisons on peut utiliser un type de monture comportant des miroirs plans formés de plusieurs petits miroirs, un par pinceau. On pourrait aisément couvrir une surface de l'ordre du mètre carré avec une vingtaine d'objectifs de 4 à 5 m de longueur focale (pour 8 cm de diamètre), et des miroirs plans composites renvoyant le faisceau sur une lentille divergente unique portant la longueur focale résultante à une quinzaine de mètres. Le tout se prête bien à une installation en plein air sans aucun tube. La précision du guidage et la rigidité n'étant pas imposées de façon très stricte, la construction peut être légère. L'ensemble esquissé ci-dessus serait facile à installer sur une remorque munie de vérins de mise en station.

ASTROPHYSIQUE. — *Sur le rayonnement des Céphéides. Interdépendance des paramètres.* Note (*) de Mlle **Renée Canavaggia** et M. **Jean-Claude Pecker**, présentée par M. André Danjon.

L'interprétation du rayonnement des Céphéides à partir de mesures de magnitudes, fait intervenir des paramètres de forme et des paramètres d'échelle. Les paramètres d'un groupe s'impliquent mutuellement et sont indépendants des paramètres de l'autre groupe.

On suppose connues les données directes de l'observation photométrique, c'est-à-dire deux jeux (au moins) de magnitudes, m_i et m_j et par conséquent aussi la variation de l'indice de couleur et les états 1, 2, ..., 1′, 2′, ... de même indice.

Soit F, le flux sortant, $R = R_0 + \Delta R$ le rayon photométrique, support des brillances, et soit

$$m_i = -2{,}5\log F_i R^2 + Ct, \qquad \mu_i = -2{,}5\log F_i, \qquad m_r = -5\log R.$$

1. Paramètres de forme (Formes et amplitudes des variations relatives). — Les données directes n'impliquent pas une variation relative du rayon et une variation relative du flux, mais seulement une relation entre les deux variations. Si l'on pose $\mu_i = a(m_j - m_i) + Ct$, hypothèse qui sera longuement discutée ailleurs, on a

$$5\log R = a(m_j - m_i) - m_i + Ct.$$

En faisant varier le paramètre a, on obtient la collection (C) des courbes $5\log R$ compatibles avec les observations. La figure représente quelques courbes ainsi obtenues à partir des données de Wesselink [1] pour δ *Cephei* ($\lambda_i = 5530$, $\lambda_j = 4400$). On voit que le paramètre a fixe à la fois la forme de la courbe $5\log R$, son amplitude (variation relative du rayon), l'amplitude de variation des μ_i (variation relative du flux). Il fixe aussi la forme de la courbe ΔR. (On a, en effet, avec l'approximation de Wesselink, $\Delta R = R/5\log e\,\Delta 5\log R$, les Δ étant comptés à partir de R_0).

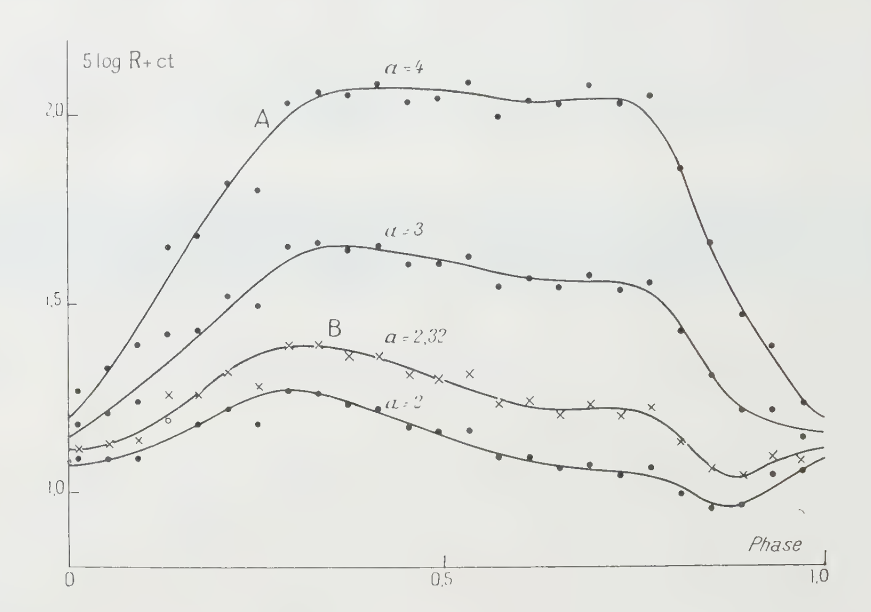
Tous ces paramètres s'impliquent mutuellement. Fixer l'un d'eux, c'est fixer tous les autres.

Remarque sur les états de même indice. — Avec l'hypothèse faite, les $\log R_i/R_{i'}$ sont des données directes de l'expérience. Ils se conservent à travers toutes les courbes (C).

(*) Séance du 12 juillet 1954.

(1) *B. A. N.*, 368, 1946, p. 91.

2. Paramètres d'échelle. — Avec l'approximation de Wesselink, on passe de la collection (C) des courbes $5 \log R$ à la collection $(C')_{\overline{R}}$ des courbes ΔR compatibles avec les données directes et avec le rayon moyen $\overline{R}$, par un simple changement d'échelle (multiplication par $\overline{R}/5 \log e$).



A travers toutes les courbes $(C')_{\overline{R}}$, les $\Delta R_i - \Delta R_{i'} = \Delta R_{ii'}$ des états de même indice se conservent (puisque ce sont les données directes $5 \log R_i/R_{i'}$, multipliées par le facteur d'échelle $\overline{R}/5 \log e$).

$\overline{R}$ et les $\Delta R_{ii'}$ s'impliquent mutuellement (une fois acquises les données directes photométriques). Ce sont, d'autre part, des paramètres libres par rapport aux premiers : ils ne les commandent pas et ne sont pas commandés par eux. Ce sont des paramètres d'échelle purs.

Remarque. — L'amplitude $|\Delta R|$ d'une courbe ΔR est une grandeur mixte, dépendant d'une combinaison $\overline{R}$, a. Jointe à un rayon, elle détermine les paramètres de forme, et jointe à une forme [de la collection (C)], elle détermine le rayon.

Applications. — *a*. Nos modèles [2], confirment l'hypothèse $\Delta\mu_i = a\Delta(m_j - m_i)$ (sous certaines réserves), avec un a voisin de celui du corps noir (lequel est égal à 4 pour les i et j de Wesselink). Ils conduisent donc à une courbe $5 \log R$ de la forme A. Conduiraient à la forme B des modèles qui rendraient compte des $\Delta(m_j - m_i)$ observés par des $\Delta\mu_i$ beaucoup plus petits (environ moitié).

b. La courbe classique ΔR fournie par les vitesses radiales, acceptée comme

---

[2] *Ann. Astrophys.*, 16, 1953, p. 47.

donnant le ΔR photométrique en forme et en grandeur, détermine : les paramètres 1 par sa forme, les paramètres 2 par son échelle.

Étant de forme B, elle conduit à un paramètre a petit ($a = 2,3$ selon Wesselink), et aux caractères associés : $|\Delta \log R|$ petit, $|\Delta \mu_i|$ petit (autrement dit variation exagérée de l'indice de couleur pour une variation $\Delta \mu_i$ donnée).

Par échelle, il faut entendre les $\Delta R_{ii'}$ (*cf.* Wesselink) ou encore le paramètre mixte $|\Delta R|$ associé à la forme particulière considérée. Un $|\Delta R|$ associé à la forme B conduit à un rayon plus grand que le même $|\Delta R|$ associé à la forme A (à un rayon double, environ).

c. On a voulu voir quelques fois, dans le critère de Wesselink (dans le fait que les points s'alignent), la preuve de ce que la courbe ΔR adoptée par Wesselink (courbe de forme B fournie par les vitesses radiales) était en phase avec la courbe $5 \log R$ du rayon photométrique. Il n'en est rien. Le critère de Wesselink, qui consiste à porter les $\log R_i/R_{i'}$ (données directes) en ordonnées, et les $\Delta R_{ii'}$ (facteurs d'échelle purs) en abscisses, n'a rien à voir avec les paramètres de forme. Il prouve tout au plus que la courbe ΔR adoptée est approximativement en phase avec une courbe (quelconque) de la collection (C).

ASTROPHYSIQUE. — *Photométrie de l'éclipse de lune de janvier* 1953. Note de M. **Ernest Vigroux**, présentée par M. André Danjon.

La détermination de la densité de l'ombre dans le domaine visible fait bien ressortir les bandes de l'ozone. On trouve également deux bandes de l'oxygène à 6 300 et 5 780 Å et, au-dessous de 5 600 Å, une absorption dont la densité reste à peu près constante jusqu'à 4 700 Å environ.

Les clichés ont été pris à l'Observatoire de Haute-Provence avec le télescope de 80 cm et le spectrographe à oscillation [1] (dispersion 6 mm entre 6 365 et 4 435 Å). Après enregistrement au microphotomètre, on a mesuré la densité de l'ombre Δ_λ dans le domaine visible sur 13 spectres différents. Les résultats de ces mesures sont représentés par les courbes de la figure 1. Les courbes correspondant aux plus grandes masses d'air s'étendent moins loin du côté des courtes longueurs d'onde, à cause de la diffusion.

On peut repérer les bandes d'absorption de O_3, indiquées par la lettre a sur la figure 1 ; les maxima sont situés aux longueurs d'onde suivantes : 6 020, 5 760, 5 630, 5 450, 5 340, 5 150, 5 060, 4910, 4 830, 4 700, 4 600, 4 520 et 4 440 Å.

La lettre b marque les positions de bandes dues à la molécule O_2.

Nota. — Toutes les données concernant l'ozone (coefficient, effet de température) sont celles qui ont été publiées dans ma thèse [2].

[1] Baillet, Chalonge et Cojan, *Ann. Astr.*, 15, 1952, p. 144.

[2] Vigroux, *Thèse* (*Ann. Ph.*, 12e série, 8, 1953).

Avec ces valeurs de Δ_λ on mesure les épaisseurs réduites e d'ozone et les masses d'air m, en utilisant l'intervalle spectral 5 900-6 150 Å, où on suppose

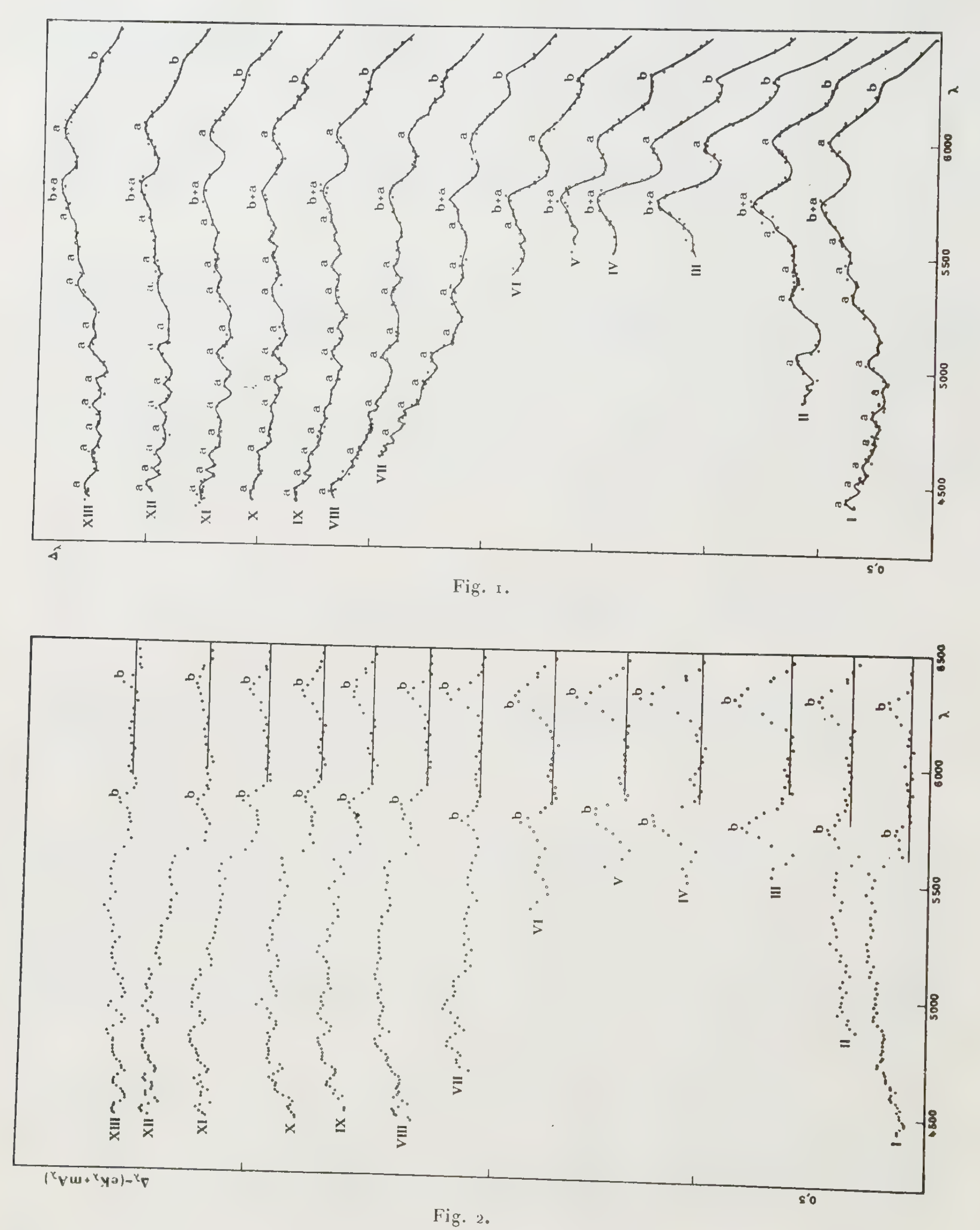


Fig. 1.

Fig. 2.

que les seules causes d'affaiblissement du faisceau sont la diffusion et l'absorption par l'ozone. Connaissant e et m, on calcule pour chaque spectre les différences $\delta_\lambda = \Delta_\lambda - (e\mathrm{K}_\lambda + m\mathrm{A}_\lambda)$, en posant $\mathrm{A}_\lambda = c(\mu_0^2 - 1)^2\lambda^{-4}$. Les causes

d'affaiblissement sélectives, différentes des deux précédentes, se traduisent par la variation de δ_λ en fonction de λ. Les courbes qui représentent δ_λ sont tracées sur la figure 2. On y voit deux maxima très nets à 6 300 Å (déjà apparent sur la figure 1) et vers 5 780 Å, puis au voisinage de 5 600 Å une variation assez brusque qui reste presque constante jusque vers 4 700 Å. Cette variation, de l'ordre de 0,07, ne paraît guère dépendre de l'altitude.

Les deux bandes à 6 300 et 5 780 Å sont dues à la molécule O_2. Pour la bande 6 300 on calcule sur chaque courbe de la figure 2 la surface S de la « bosse » (surface limitée par le tracé de la courbe et la droite menée parallèlement à l'axe des abscisses), puis on construit une courbe en prenant comme coordonnées de chaque point m et S : les divers points se placent au voisinage d'une droite. Ceci prouve que la densité optique est proportionnelle à m; par suite les coefficients d'absorption ne dépendent pas de la pression [pour $(O_2)_2$ ils seraient proportionnels à la pression]. L'élément absorbant ne peut être que la molécule O_2.

Pour la bande 5 780 on ne peut guère mesurer les surfaces des bosses, car les mesures sont moins précises à cause du trou de sensibilité des plaques et d'autre part l'effet est moins marqué qu'à 6 300.

Mais en mesurant les densités optiques maxima δ et δ' des deux bosses on peut comparer les rapports δ/δ' pour l'ensemble des spectres.

A la précision des mesures, on trouve qu'on peut considérer les densités optiques comme proportionnelles et attribuer la bande 5 780 à la molécule O_2.

PHYSIQUE MATHÉMATIQUE. — *Sur l'existence des solutions de systèmes finis d'équations fonctionnelles non linéaires.* Note (*) de M. **Roland Guy**, présentée par M. Louis de Broglie.

On établit l'existence de solutions de systèmes d'équations fonctionnelles ou intégrales par la méthode des approximations successives dans des hypothèses lipschitziennes et dans des topologies diverses.

1. Soit le système d'équations fonctionnelles :

$$\mathfrak{U}_i = \mathfrak{U}_i^0 + \lambda \sum_{j=1}^{n} F_{ij}(\mathfrak{U}_j) \qquad (i, j = 1, \ldots, n), \tag{1}$$

où $\mathfrak{U}_i$ et $\mathfrak{U}_i^0$ sont des éléments d'un A-module unitaire distancié complet $\mathfrak{A}$ sur le corps des complexes C (la distance étant donnée par une fonction d) et F_{ij} un ensemble de transformations non linéaires définies dans $\mathfrak{A}$.

On écrit les approximations :

$$\mathfrak{U}_i^{(0)} = \mathfrak{U}_i^0, \qquad \ldots, \qquad \mathfrak{U}_i^{(n)} = \mathfrak{U}_i^0 + \lambda \sum_{j=1}^{n} F_{ij}(\mathfrak{U}_j^{(n-1)}), \qquad \ldots. \tag{2}$$

(*) Séance du 5 juillet 1954.

On montre alors :

Théorème. — *Si l'ensemble des* F_{ij}, *quels que soient i et j est tel que :*

1° *le contredomaine* $\mathcal{D}_{F_{ij}}$ *de* F_{ij} *est intérieur à son domaine de définition* $\Delta_{F_{ij}}$;

2° *la condition de Lipschitz*

$$d[F_{ij}(\mathcal{U}') - F_{ij}(\mathcal{U}'')] \leq |f_{ij}| \, d[\mathcal{U}' - \mathcal{U}'']$$

pour $\mathcal{U}'$ *et* $\mathcal{U}'' \in \Delta_{F_{ij}}$, $f_{ij} \in C$ *est satisfaite, et si en outre :*

$$(3^\circ) \qquad \lambda < \frac{1}{N},$$

N *étant le plus grand des nombres* $n_i = \sum_{j=1}^{n} f_{ij}$ *qui apparaissent au cours de la démonstration, les séries*

$$(3) \qquad \mathcal{U}_i = \mathcal{U}_i^{(0)} + \sum_{k=1}^{r} (\mathcal{U}^{(k)} - \mathcal{U}^{(k-1)})$$

convergent au sens de d et donnent l'unique solution de (1).

En effet, au moyen des propriétés de la distance, des hypothèses 1° et 2°, on peut majorer le terme général de (3) par

$$d[\mathcal{U}_i^{(n)} - \mathcal{U}_i^{(n-1)}] \leq |\lambda|^n M \sum_{i=1}^{n} f_{ij} \ldots \sum_{m=1}^{n} f_{lm} \leq M |\lambda|^n N^n$$

avec $d[\mathcal{U}_i^0 - 0] = M$ quel que soit i; alors en vertu de 3° et du fait que $\mathcal{A}$ est complet, ceci entraîne la convergence uniforme de (3) au sens de d. Pour montrer que la solution est unique, on écrit que les systèmes $\mathcal{U}_i'$ et $\mathcal{U}_i''$ satisfont chacun à (1), on fait la différence membre à membre des deux expressions ainsi obtenues et on arrive à un système d'équations homogènes dont le système de solutions est identiquement nul; ($\mathcal{U}_i' - \mathcal{U}_i'' = 0$).

2. Supposons que $\mathcal{A}$ soit un ensemble de transformations linéaires bornées $\mathcal{U}_i$ d'un espace de Banach B. On peut remplacer la topologie au sens de d par les topologies classiques (uniformes, fortes, faibles) des transformations des espaces de Banach. En modifiant alors convenablement la condition 3° de Lipschitz du théorème précédent, on arrive aux mêmes conclusions.

Si l'on pose

$$(4) \qquad \sum_j F_{ij}(\mathcal{U}_j) = \int_{t_0}^{t_1} \sum_j \mathcal{F}_{ij}(t, \tau; \mathcal{U}_j(\tau))$$

$\mathcal{F}_{ij}$ étant des transformations définies dans un domaine $\Delta_{\mathcal{F}_{ij}}$ de B à contredomaine $\mathcal{D}_{\mathcal{F}_{ij}}$ intérieur à $\Delta_{\mathcal{F}_{ij}}$ et telles que : ou

a. les séries $I_n = \sum_{j=1}^{n} \mathcal{F}_{ij}(t, \tau; \mathfrak{U}_i^{(n)}(\tau))$ sont intégrables au sens de Bourbaki (¹), la topologie étant celle de la norme de $\mathfrak{A}$ (non celle de B) quel que soit n et quels que soient t et τ dans le produit direct $I \times I \times \ldots \times I$ ($n+1$ fois) de l'intervalle compact I de la droite réelle R, ou

b. si $I_n X$ sont intégrables dans le même sens, la topologie étant celle de la norme de B quels que soient n, t et τ dans le produit topologique et X dans B, ou si

c. $X^\star[I_n X]$ sont intégrables au sens de Pettis (²) quels que soient n, t et τ dans le produit topologique, $X \in B$ et $X^\star \in B^\star$ dual topologique de B,

et si l'on a des conditions de Lipschitz convenables dans chacune des topologies utilisées ainsi que des conditions du même type que 3°, on arrive également aux mêmes conclusions. Pour des intégrations à limites variables, des conditions analogues à 3° sont inutiles, des factorielles apparaissent dans les termes de la majorante qui assurent la convergence uniforme quel que soit λ.

En posant $n = 1$, on tombe sur des équations fonctionnelles ou intégrales.

PHYSIQUE THÉORIQUE. — *Application de la solution générale des équations $g_{\underset{+}{\mu}\underset{-}{\nu};\rho} = 0$ à la détermination d'une connexion affine particulière* Note (*) de Mme **Marie-Antoinette Tonnelat**, présentée par M. Louis de Broglie.

1. Nous avons déterminé la solution générale et rigoureuse des équations d'Einstein $g_{\underset{+}{\mu}\underset{-}{\nu};\rho} = 0$ (¹). Cette solution qui explicite entièrement la connexion affine $\Gamma^\rho_{\mu\nu} = \Gamma^\rho_{\mu\nu} + \Gamma^\rho_{\mu\nu}$ en fonction des champs $g_{\mu\nu} = \gamma_{\mu\nu} + \varphi_{\mu\nu}$ est la suivante (²) :

$$\Gamma^\rho_{\mu\nu} = \Gamma^\rho_{\underline{\mu\nu}} + \Gamma^\rho_{\underset{\vee}{\mu\nu}} = \left\{ \begin{matrix} \rho \\ \mu\nu \end{matrix} \right\} + \gamma^{\rho\lambda}\left(\Gamma^\sigma_{\underset{\vee}{\mu\lambda}}\varphi_{\sigma\nu} + \Gamma^\sigma_{\underset{\vee}{\nu\lambda}}\varphi_{\sigma\mu}\right) + \Gamma^\rho_{\underset{\vee}{\mu\nu}}, \tag{1}$$

(¹) N. Bourbaki, *Fonct. de Var. réelles*, chap. II, Paris, 1949, p. 63.

(²) Pettis, *Amer. Math. Soc.*, 44, 1928, p. 280.

(*) Séance du 5 juillet 1954.

(¹) *Comptes rendus*, 230, 1950, p. 182; *J. Phys. Rad.*, 12, 1951, p. 81; 13, 1952, p. 177.

(²) Rappelons que g, γ et φ sont les déterminants formés par les $g_{\mu\nu}$, $\gamma_{\mu\nu}$, $\varphi_{\mu\nu}$; que $gg^{\mu\nu}$, $\gamma\gamma^{\mu\nu}$, $\varphi\varphi^{\mu\nu}$ sont les mineurs correspondant aux éléments $g_{\mu\nu}$, $\gamma_{\mu\nu}$, $\varphi_{\mu\nu}$; que $\{\ \}$ représente les symboles de Christoffel formés avec les $\gamma_{\mu\nu}$ et $\mathring{D}_\rho$ la dérivation covariante effectuée avec ces symboles; que $f_\rho = \gamma_{\rho\sigma} f^\sigma = \gamma_{\rho\sigma}\left[(1/\sqrt{-g})\,\partial_\gamma \sqrt{-g} f^{\sigma\lambda}\right]$ avec $g^{\mu\nu} = h^{\mu\nu} + f^{\mu\nu}$. (Cette définition entraînant $\Gamma_\rho = \Gamma^\sigma_{\underset{\vee}{\rho\sigma}} = h_{\rho\sigma} f^\sigma = f_\rho - f_{\overline{\overline{\rho}}}$); Rappelons enfin que nous avons toujours adopté les notations suivantes :

$$\overset{*}{A}_{\underset{\vee}{\mu\nu},\rho} = (\sqrt{-\gamma/2})\varepsilon_{\mu\nu\lambda\sigma}\gamma^{\lambda\pi}\gamma^{\sigma\tau}A_{\underset{\vee}{\pi\tau},\rho}, \qquad A_{\overline{\overline{\rho}}} = \varphi_{\rho\mu}\gamma^{\mu\nu}\varphi_{\nu\lambda}\gamma^{\lambda\sigma}A_\sigma, \qquad \varphi_{\mu\nu\rho} = \partial_\rho\varphi_{\mu\nu} + \partial_\nu\varphi_{\rho\mu} + \partial_\mu\varphi_{\nu\rho}.$$

la partie antisymétrique $\Gamma_{\underset{\vee}{\mu\nu},\rho} = \gamma_{\rho\sigma}\Gamma^{\sigma}_{\underset{\vee}{\mu\nu}}$ de la connexion se déduisant des expressions

$$(2) \qquad (a^2 + b^2)\,\Gamma_{\underset{\vee}{\mu\nu},\rho} = a\,S_{\underset{\vee}{\mu\nu},\rho} + b\,S^{\star}_{\underset{\vee}{\mu\nu},\rho},$$

$$(3) \qquad S_{\underset{\vee}{\mu\nu},\rho} = \left(2 - \frac{g}{\gamma} + \frac{\varphi}{\gamma}\right) R_{\underset{\vee}{\mu\nu},\rho} - \frac{2\sqrt{\varphi}}{\sqrt{-\gamma}}\, R^{\star}_{\underset{\vee}{\mu\nu},\rho} - R_{\underset{\vee}{\mu\nu},\overline{\overline{\rho}}},$$

$$(4) \quad R_{\underset{\vee}{\mu\nu},\rho} = -\frac{1}{2}\varphi_{\mu\nu\rho} + \mathring{D}_{\rho}\varphi_{\mu\nu} + \frac{\sqrt{\varphi}}{2\sqrt{-\gamma}}\varphi^{\star}_{[\mu\nu]\rho} + \frac{\sqrt{\varphi}}{4\sqrt{-\gamma}}\varphi_{\mu\nu}\varphi^{\sigma\tau}\varphi_{\sigma\tau\rho} - \varphi_{\mu\nu}\,\partial_{\rho}\,\mathrm{Log}\,\frac{g}{\gamma}$$
$$+ \frac{\sqrt{\varphi}}{2}\varepsilon_{\mu\nu\rho\sigma}\varphi^{\lambda\sigma}\partial_{\lambda}\,\mathrm{Log}\,\frac{g}{\gamma} - \frac{\varphi}{2\sqrt{-\gamma}}\varepsilon_{\mu\nu\rho\lambda}\varphi^{\sigma\lambda}\partial_{\sigma}\,\mathrm{Log}\,\frac{g}{\varphi} + \frac{\sqrt{\varphi}}{2\sqrt{-\gamma}}\varphi^{\star}_{\mu\nu}\,\partial_{\rho}\,\mathrm{Log}\,\frac{g}{\varphi}$$
$$+ \gamma^{\sigma\lambda}\left\{\sqrt{\varphi}\,\varepsilon_{\mu\nu\rho\sigma}(f_{\lambda} - f_{\overline{\overline{\lambda}}}) + \varphi_{\lambda\rho}\left[\varphi_{\mu\nu}(f_{\sigma} - f_{\overline{\overline{\sigma}}}) + \varphi_{\sigma\mu}(f_{\nu} - f_{\overline{\overline{\nu}}}) + \nu\sigma\varphi(f_{\mu} - f_{\overline{\overline{\mu}}})\right]\right\},$$

$$(5) \qquad a = 2 - \frac{g}{\gamma} + \frac{6\varphi}{\gamma}, \qquad b = \frac{2\sqrt{\varphi}}{\sqrt{-\gamma}}\left(3 - \frac{g}{\gamma} + \frac{\varphi}{\gamma}\right).$$

Les conditions d'existence de la solution (4) sont évidentes et s'écrivent

$$(6) \qquad g(a^2 + b^2) \neq 0.$$

2. *Cas d'une solution à symétrie sphérique.* — On adopte les $g_{\mu\nu}$ suivants :

$$(7) \quad g_{\mu\nu} = \begin{vmatrix} -\alpha & 0 & 0 & w \\ 0 & -\beta & f\sin\theta & \theta \\ 0 & -f\sin\theta & -\beta\sin^2\theta & 0 \\ -w & 0 & 0 & \sigma \end{vmatrix}, \quad \text{d'où} \quad \begin{cases} \gamma = -\alpha\sigma\beta^2\sin^2\theta, \\ \varphi = w^2 f^2 \sin^2\theta, \\ g = -(\alpha\sigma - w^2)(\beta^2 + f^2)\sin^2\theta. \end{cases}$$

Reprenons les formules générales (2)-(5). L'examen de (4) nous conduit dans le cas particulier (7) aux valeurs suivantes des $R_{\underset{\vee}{\mu\nu},\rho}$:

$$(8) \quad \begin{cases} R_{\underset{\vee}{23},1} = -(f/2)(1 + w^2/\alpha\sigma)\sin\theta\,\partial_1\,\mathrm{Log}(\alpha\sigma - w^2)(f^2 + \beta^2)/(\alpha\sigma + w^2)f, \\ R_{\underset{\vee}{14},1} = (w/2)[\partial_1\,\mathrm{Log}\,w^2/\alpha\sigma + (f^2/\beta^2)\,\partial_1\,\mathrm{Log}\,f^2 - 2\,\partial_1\,\mathrm{Log}(\alpha\sigma - w^2)(f^2 + \beta^2)/\alpha\sigma\beta^2], \\ R_{\underset{\vee}{31},2} = R_{\underset{\vee}{12},3} = (f/2)\sin\theta[\partial_1\,\mathrm{Log}\,\beta(f^2 + \beta^2)/f + (w^2/\alpha\sigma)\,\partial_1\,\mathrm{Log}(f^2 + \beta^2)], \\ R_{\underset{\vee}{24},2} = R_{\underset{\vee}{31},3}/\sin^2\theta = (wf^2/2\alpha\beta)[(1 + \beta^2/f^2)\,\partial_1\,\mathrm{Log}\,\beta - \partial_1\,\mathrm{Log}\,\beta(f^2 + \beta^2)^2/f^3]. \end{cases}$$

Dans le cas statique, tous les autres $R_{\underset{\vee}{\mu\nu},\rho}$ sont nuls. Dans le cas non statique, on obtient la valeur de six autres $R_{\underset{\vee}{\mu\nu},\rho} \neq 0$ en changeant 1 en 4, 4 en 1, ∂_1 en ∂_4, α en σ. D'autre part, on a ici :

$$(9) \quad \begin{cases} R_{\underset{\vee}{23},\overline{\overline{1}}} = \varphi_{14}\gamma^{44}\varphi_{41}\varphi^{11}R_{\underset{\vee}{23},1} = (w^2/\alpha\sigma)\,R_{23,1}, \\ R^{\star}_{\underset{\vee}{23},1} = \sqrt{-\gamma}\,\varepsilon_{2314}\gamma^{11}\gamma^{44}R_{\underset{\vee}{14},1} = -(\beta/\sqrt{\alpha\sigma})\sin\theta\,R_{14,1}, \qquad \ldots \end{cases}$$

$$(10) \qquad a^2 + b^2 = [(1 - f^2/\beta^2)^2 + 4w^2f^2/\alpha\sigma\beta^2][(1 + w^2/\alpha\sigma)^2 + 4w^2f^2/\alpha\sigma\beta^2].$$

Portons (9) dans (3) puis dans (2). Nous obtenons alors

$$(11)\quad \begin{cases} \Gamma_{\underset{\vee}{23},1} = -(f/4)\sin\theta\,[\partial_1 \operatorname{Log}\beta^2(1+f^2/\beta^2) - (\beta^2/f^2)\,\partial_1 \operatorname{Log}(1+f^2/\beta^2)], \\ \Gamma_{\underset{\vee}{14},1} = -(\alpha\sigma/2w)\,\partial_1 \operatorname{Log}(1-w^2/\alpha\sigma),\quad \Gamma_{\underset{\vee}{31},2} = \Gamma_{\underset{\vee}{12},3} = -(\beta^2/4f)\sin\theta\,\partial_1 \operatorname{Log}(1+f^2/\beta^2), \\ \Gamma_{\underset{\vee}{24},2} = \Gamma_{\underset{\vee}{34},3}/\sin^2\theta = (w\beta/4\alpha)\,\partial_1 \operatorname{Log}\beta^2(1+f^2/\beta^2). \end{cases}$$

Dans le cas non statique, on a de même les six autres $\Gamma_{\mu\nu,\rho} \neq 0$ en changeant 1 en 4, 4 en 1, ∂_1 en ∂_4, α en σ, dans les expressions précédentes.

Enfin la condition générale d'existence (6) particularisée au cas (10) donne

$$(12)\quad g(a^2+b^2) = (1+f^2/\beta^2)(1-w^2/\alpha\sigma) \times[(1-f^2/\beta^2)^2 + 4w^2f^2/\alpha\sigma\beta^2]\,[(1+w^2/\alpha\sigma)^2 + 4w^2f^2/\alpha\sigma\beta^2] \neq 0.$$

On peut donner à la solution (14) une forme un peu différente en posant

$$(13)\quad \begin{cases} A_1 = (1/2)\,\partial_1 \operatorname{Log}\beta^2(1+f^2/\beta^2) = (ff'+\beta\beta')/(f^2+\beta^2) & A_4 = (1/2)\,\partial_4 \operatorname{Log}\beta^2(1+f^2/\beta^2) = (f\dot{f}+\beta\dot{\beta})/(f^2+\beta^2) \\ B_1 = (-\beta/2f)\,\partial_1 \operatorname{Log}(1+f^2/\beta^2) = (f\beta'-\beta f')/(f^2+\beta^2) & B_4 = (-\beta/2f)\,\partial_4 \operatorname{Log}(1+f^2/\beta^2) = (f\dot{\beta}-\beta\dot{f})/(f^2+\beta^2). \end{cases}$$

On obtient alors en élevant le dernier indice dans les expressions (11)

$$(14)\quad \begin{cases} \Gamma^1_{23} = (\beta B_1 + fA_1)\sin\theta/2\alpha, & \Gamma^4_{23} = -(\beta B_4 + fA_4)\sin\theta/2, \\ \Gamma^1_{\underset{\vee}{14}} = (\sigma/2w)\,\partial_1 \operatorname{Log}(w^2/\alpha\sigma - 1) & \Gamma^4_{\underset{\vee}{14}} = -(\alpha/2w)\,\partial_4 \operatorname{Log}(1-w^2/\alpha\sigma) \\ \Gamma^2_{\underset{\vee}{31}} = \Gamma^3_{\underset{\vee}{12}}\sin^2\theta = -(B_1/2)\sin\theta, & \Gamma^2_{\underset{\vee}{34}} = -\Gamma^3_{\underset{\vee}{24}}\sin^2\theta = -(B_4/2)\sin\theta, \\ \Gamma^2_{\underset{\vee}{24}} = \Gamma^3_{\underset{\vee}{34}} = -(w/2\alpha)A_1 & \Gamma^2_{\underset{\vee}{12}} = \Gamma^3_{\underset{\vee}{31}} = (w/2\sigma)A_1 \end{cases}$$

Calculons maintenant la partie symétrique de la connexion au moyen de (1).

$$(15)\quad \begin{cases} \Gamma^1_{11} = \alpha'/2\alpha,\quad \Gamma^1_{44} = (\sigma/2\alpha)\,\partial_1 \operatorname{Log}\sigma(1-w^2/\alpha\sigma)^2 & \Gamma^4_{44} = \dot{\sigma}/2\sigma,\quad \Gamma^4_{11} = (\alpha/2\sigma)\,\partial_4 \operatorname{Log}\alpha(1-w^2/\alpha\sigma)^2 \\ \Gamma^1_{22} = \Gamma^1_{33}/\sin^2\theta = (fB_1 - \beta A_1)/2\alpha & \Gamma^4_{22} = \Gamma^4_{33}/\sin^2\theta = (\beta A_4 - fB_4)/2\sigma \\ \Gamma^2_{12} = \Gamma^3_{31} = -(A_1/2),\quad \Gamma^4_{14} = (1/2)\,\partial_1 \operatorname{Log}\sigma(1-w^2/\alpha\sigma) & \Gamma^2_{24} = \Gamma^3_{34} = (A_4/2),\quad \Gamma^1_{14} = (1/2)\,\partial_4 \operatorname{Log}\alpha(1-w^2/\alpha\sigma) \\ \Gamma^2_{34} = -\sin^2\theta\,\Gamma^3_{24} = (wB_1/2\alpha)\sin\theta & \Gamma^2_{31} = -\sin^2\theta\,\Gamma^3_{12} = (w/2\sigma)B_4\sin\theta \end{cases}$$

$$\Gamma^2_{33} = -\sin\theta\cos\theta,\qquad \Gamma^3_{23} = \Gamma^3_{32} = 1/tg\,\theta$$

Dans le cas d'une solution statique, la connexion affine se réduit aux valeurs de gauche. Or ces valeurs (14) et (15) (colonne gauche seulement) coïncident avec celles calculées par Bonnor [3] en partant directement des équations de base, qui dans ce cas particulier se simplifient notablement. Ce calcul constitue donc un test de la validité de la solution générale. Les valeurs de la droite forment une extension naturelle à un cas non statique plus général. Enfin, la condition d'existence (12) coïncide avec la condition établie par Bonnor. Ici, elle représente un cas très particulier de la condition générale d'existence (6) et permet donc de vérifier la validité de celle-ci.

([3]) *Proc. Roy. Soc.*, **210**, 1952, p. 427.

PHYSIQUE THÉORIQUE. — *Sur les relations linéaires entre constantes de Madelung.* Note (*) de M. **Félix Bertaut**, transmise par M. Charles Mauguin.

Noar [1] a récemment montré, par une méthode purement *géométrique* généralisant celle de Frank [2] qu'entre constantes de Madelung de certains réseaux cubiques simples on a des relations linéaires. Nous donnons ici une démonstration plus générale et *analytique*, basée sur un travail antérieur [3].

L'énergie électrostatique W d'un ensemble de charges de densité $\rho(\mathbf{r})$ fait intervenir la fonction de Patterson $P(\mathbf{u})$, produit de composition de la densité électrique $\rho(\mathbf{r})$ avec elle-même [4].

$$W = \frac{1}{2}\int \rho(\mathbf{r})\,\rho(\mathbf{r}+\mathbf{u})\,dv(\mathbf{r})\frac{dv(\mathbf{u})}{u} = \frac{1}{2}\int \frac{P(\mathbf{u})}{u}\,dv(\mathbf{u}). \tag{1}$$

On en déduit la conséquence suivante. Pour que l'on ait des relations linéaires entre les énergies W_A, W_B, ..., W_K d'ensembles de charges A, B, ..., K il faut et il suffit qu'entre leurs fonctions de Patterson $P_A(u)$, $P_B(u)$, ..., $P_K(u)$ il y ait des relations linéaires. Envisageons le cas de répartitions périodiques (2) et (3) (réseaux) et désignons par V_A, V_B, ..., V_K les volumes des mailles.

$$\rho(\mathbf{r}) = V^{-1}\Sigma\, F(\mathbf{h})\,\exp(-2\pi i\mathbf{h}.\mathbf{r}), \tag{2}$$

$$P(\mathbf{u}) = V^{-1}\Sigma\,|F(\mathbf{h})|^2\exp(2\pi i\mathbf{h}.\mathbf{u}), \tag{3}$$

Une relation linéaire entre fonctions $P(\mathbf{u})$ peut s'écrire sous la forme (4) où A, B, ..., K sont des constantes ne dépendant pas des dimensions des mailles.

En y substituant le développement de Fourier de $P(u)$ (3) on obtient la condition (5) équivalente à (4). Multiplions (4) par l'élément de volume numérique $du\,dv\,dw$, notons $V\,du\,dv\,dw = d\tau$ l'élément de volume réel et intégrons au voisinage de l'origine. Le résultat est (6). Les relations (4) à (6) sont valables quelle que soit la symétrie du réseau [4].

$$AV_AP_A(u) + BV_BP_B(u) + \ldots + KV_KP_K(u) = 0, \tag{4}$$

$$A\,|F(\mathbf{h})|^2_A + B\,|F(\mathbf{h})|^2_B + \ldots + K\,|F(\mathbf{h})|^2_K = 0, \tag{5}$$

$$A\Sigma q_A^2 + B\Sigma q_B^2 + \ldots + K\Sigma q_K^2 = 0, \tag{6}$$

$$AN_A + BN_B + \ldots + KN_K = 0. \tag{7}$$

(*) Séance du 12 juillet 1954.

(1) *Congrès de l'Association américaine de Cristallographie*, Ann Arbor, juin 1953.

(2) *Phil. Mag.*, 41, 1950, p. 1287.

(3) F. Bertaut, *J. Phys. Rad.*, 13, 1952, p. 499 et 633 (s'y reporter pour les notations).

(4) Les relations (4) à (6) sont encore valables pour toute force radiale et non seulement pour la force coulombienne.

Dans le système cubique les grandeurs $N = aW$ où a est le paramètre de la maille ne dépendent pas des dimensions de celle-ci. On peut alors montrer que la relation linéaire entre énergies des mailles a la forme (7). A titre d'exemple nous dressons le tableau suivant pour les réseaux de NaCl, CsCl, ZnS et CaF_2 [5].

	$\lvert F \rvert^2$ avec $h+k+l$.					
Substance.	$2(2n+1)$.	$4n$.	$2n+1$.	Σq^2.	aW.	M.
CaF_2..........	16^2	0	8^2	24	$\left(\frac{16}{\sqrt{3}}\right)M$	5,03878
NaCl..........	0	0	8^2	8	8M	1,74756
ZnS	16^2	0	2.8^2	32	$\left(\frac{64}{\sqrt{3}}\right)M$	1,63806
CsCl..........	16^2	0	0	16	$\left(\frac{32}{\sqrt{3}}\right)M$	1,76267

On en déduit par simple inspection les relations (8) et grâce à (4)-(7) des relations analogues avec les mêmes coefficients entre les valeurs respectives de $VP(u)$, Σq^2 et aW.

$$(8) \qquad \begin{cases} 2\,\lvert F \rvert^2(CaF_2) - \lvert F \rvert^2(ZnS) - \lvert F \rvert^2(CsCl) = 0, \\ \lvert F \rvert^2(CaF_2) - \lvert F \rvert^2(NaCl) - \lvert F \rvert^2(CsCl) = 0. \end{cases}$$

Les constantes de Madelung M de composés AB et AB_2 sont définies de telle sorte que Mq_B^2/r représente l'énergie électrostatique d'une molécule, r étant la plus petite distance entre ions. On peut alors exprimer aW en fonction de M (6ᵉ colonne du tableau) et déduire de (5), (7) et (8) les identités suivantes, faciles à vérifier grâce aux valeurs connues de M (7ᵉ colonne) et que nous appelons les relations de Noar.

$$M(CaF_2) - 2M(ZnS) - M(CsCl) = 0,$$

$$M(CaF_2) - \frac{\sqrt{3}}{2}M(NaCl) - 2M(CsCl) = 0.$$

La réduction à un nombre de constantes de Madelung indépendantes pour les réseaux du système cubique où les positions de point sont sans paramètre (intersections d'éléments de symétrie) fera l'objet d'une prochaine publication. Elle se ramène en dernière analyse à la recherche d'ensembles de vecteurs indépendants [grâce à (4)] ou de formes linéairement indépendantes en $\cos 2\pi\mathbf{h}.\mathbf{r}$ [grâce à (5)].

---

(5) On a pris pour la maille de CsCl le double de la maille conventionnelle (8 mol).

CHRONOMÉTRIE. — *Sur la forme géométrique des ressorts moteurs d'horlogerie.* Note (*) de M. **Paul George**, présentée par M. Pierre Chevenard.

1. L'observation des ressorts rompus en service montre que le point de rupture se situe au voisinage des premières spires centrales. Le calcul, point par point, de la fatigue du métal sur la fibre extérieure des lames fléchies, basé sur la variation de courbure entre les formes extrêmes prises par le ressort (état libre et armage à fond), montre qu'il existe une zone de fatigue maximum très accusée qui se trouve dans la région de rupture.

2. Il m'a paru intéressant de rechercher la forme géométrique idéale d'un ressort, telle que la fatigue maximum du métal soit égale à une même valeur F en tout point de la fibre extérieure. La forme du ressort armé à fond peut être assimilée à une développante de cercle d'équation intrinsèque :

$$\rho^2 = \frac{e}{\pi} s \tag{1}$$

où ρ est le rayon de courbure de la développante, s la longueur de l'arc, e l'épaisseur du ressort. Le problème revient à chercher une courbe C, de rayon de courbure ρ_0, telle que en tous points :

$$\frac{1}{\rho} - \frac{1}{\rho_0} = \frac{2F}{eE} \tag{2}$$

où E est le module d'Young du métal, F la fatigue de la fibre extérieure. Les équations paramétriques (3) de la courbe C sont déterminées à partir de son équation intrinsèque $\rho_0 = f(s)$

$$\mathcal{X} = \int_0^s \cos[g(s) + \alpha_0]\, ds, \qquad \mathcal{Y} = \int_0^s \sin[g(s) + \alpha_0]\, ds. \tag{3}$$

En posant $X_0 = \int_0^s \cos g(s)\, ds$ et $Y_0 = \int_0^s \sin g(s)\, ds$, les équations (3) se développent :

$$\mathcal{X} = X_0 \cos\alpha_0 - Y_0 \sin\alpha_0 + \mathcal{X}_0 \quad \text{et} \quad \mathcal{Y} = X_0 \sin\alpha_0 + Y_0 \cos\alpha_0 + \mathcal{Y}_0. \tag{4}$$

Toutes les solutions se déduisent l'une de l'autre par un déplacement arbitraire. Pour $d_0 = \mathcal{X}_0 = \mathcal{Y}_0 = 0$, la solution est (X_0, Y_0). En posant $E/F = k^2$ et moyennant le changement de variable $(2\rho/ek) - k = \theta$, X_0 et Y_0 s'expriment à l'aide de fonctions connues pour lesquelles il existe des tables numériques

(*) Séance du 12 juillet 1954.

facilitant le tracé des courbes $x=\cos(\pi/2)\theta^2$, $y=\sin(\pi/2)\theta^2$ et leurs primitives

$$X=\int_0^\theta \cos\frac{\pi}{2}\,\theta^2\,d\theta, \qquad Y=\int_0^\theta \sin\frac{\pi}{2}\,\theta^2\,d\theta,$$

qui sont les intégrales de Fresnel. Les coordonnées paramétriques de C deviennent :

$$(5)\qquad X_0=\frac{e}{2}K^2\left[\cos\frac{\pi}{2}K^2 A-\sin\frac{\pi}{2}K^2 B\right], \qquad Y_0=\frac{e}{2}K^2\left[\cos\frac{\pi}{2}K^2 B+\sin\frac{\pi}{2}K^2 A-1\right]$$

en posant

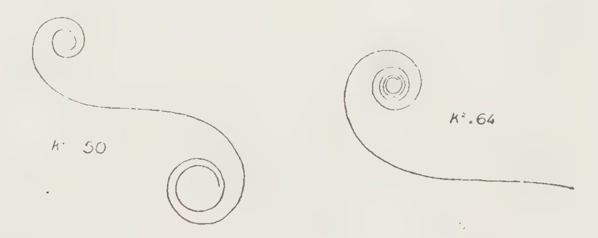
$$A=y+\pi KX \qquad \text{et} \qquad B=x-\pi KY.$$

Pour des valeurs convenables de K, telles que $\sin(\pi/2)K^2=0$ et $\cos(\pi/2)K^2=1$ et moyennant une translation des axes, les coordonnées s'expriment par

$$(6)\qquad X_0=\frac{e}{2}K^2(y+\pi KX), \qquad Y_0=\frac{e}{2}K^2(x-\pi KY).$$

Lorsque x et y peuvent être négligés devant πKX et πKY, les coordonnées se réduisent à celles d'une spirale de Cornu.

3. Les courbes C définies par (6) et représentées sur la figure pour $e=0,1$ mm et $K=64$ et 50, peuvent être réalisées industriellement avec une bonne précision par un recuit de fixage. Pour ce traitement, les lames sont logées dans



des gabarits qui reproduisent la forme de la courbe C lorsque le fixage est complet. En fait, un fixage incomplet est préférable pour améliorer d'autres propriétés intéressantes (module et résistance à la fatigue). Dans ce cas, la courbe du gabarit est corrigée par un coefficient K′ pour donner finalement au ressort la forme théorique exacte.

4. Le résultat pratique obtenu par cette forme géométrique des ressorts permet d'améliorer leur rendement par suite d'un développement plus régulier des spires, les contraintes étant également réparties à la surface des lames. La longévité des ressorts se trouve aussi renforcée en évitant les déformations locales et amorces de rupture consécutives à l'opération brutale d'estrapadage qui se trouve supprimée.

THERMODYNAMIQUE. — *Sur l'anomalie de la chaleur spécifique de l'oxyde de cobalt* CoO *et des solutions solides* CoO—NiO *et* CoO—CuO. Note (*) de Mme **Geneviève Assayag** et M. **Henri Bizette**, présentée par M. Gaston Dupouy.

Nous avons déterminé, entre 180 et 400°K, la chaleur spécifique de CoO et des solutions solides que CoO forme avec NiO d'une part et CuO d'autre part. La méthode de mesures relatives utilisée, due à D. Andrews ([1]), consiste à mesurer les temps t_c, t_s, t_i, nécessaires pour que la température du récipient calorimétrique vide, rempli d'une substance de comparaison de chaleur spécifique connue C_s et rempli du produit étudié, s'élève du même nombre de degrés, quand on maintient entre le récipient et l'enceinte calorimétrique la même différence de température. En désignant par m_s et m_i les masses de substance utilisées et par M_s et M_i leurs masses moléculaires :

$$C_i = \frac{M_i}{m_i}\frac{m_s}{M_s}C_s\frac{t_i - t_c}{t_s - t_c}.$$

Nous avons pris comme substances de comparaison l'acide benzoïque et l'alumine dont les chaleurs spécifiques ont été déterminées avec précision ([2]). Le calorimètre utilisé, à transmission contrôlée de chaleur, dérive du modèle décrit par D. Stull ([3]).

1° La chaleur spécifique de CoO présente un maximum aigu à la température $T_\lambda = 289{,}7$°K déterminée à $\pm\,0{,}7$° près (*fig.* 1).

On sait que CoO est une substance antiferromagnétique ([4]), sa susceptibilité magnétique passant par un maximum à 292,2°K ([5]) et son coefficient de dilatation présentant à cette température une anomalie ([6]). D'autre part, le module d'Young augmente notablement lors du passage de l'état antiferromagnétique à l'état paramagnétique, l'anomalie se produisant à 289,2°K d'après R. Street et B. Lewis ([7]), à 271°K d'après M. E. Fine ([8]).

2° Les oxydes CoO et NiO sont miscibles en toutes proportions ([9]). La chaleur spécifique des différentes solutions solides présente un maximum à une

---

(*) Séance du 5 juillet 1954.

([1]) *J. Amer. Chem. Soc.*, 48, 1926, p. 1287.

([2]) D. C. Ginnings et G. T. Furukawa, *J. Amer. Chem. Soc.*, 75, 1953, p. 522.

([3]) *J. Amer. Chem. Soc.*, 59, 1937, p. 2726.

([4]) H. Bizette, *Ann. Phys.*, (12), 1, 1946, p. 298.

([5]) C. Henry la Blanchetais, *J. Phys. Rad.*, 12, 1951, p. 765.

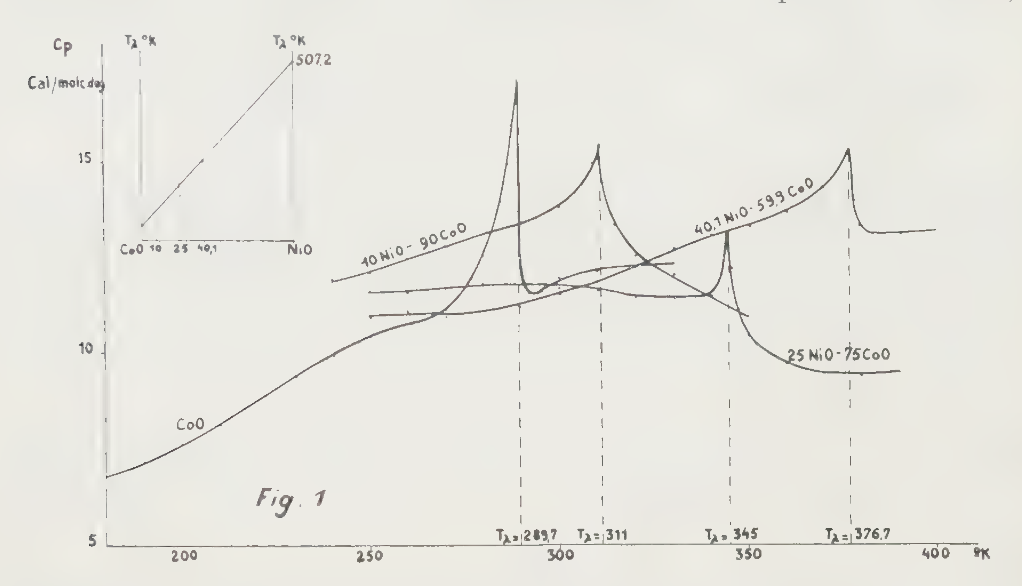
([6]) M. Foex, *Comptes rendus*, 227, 1948, p. 193.

([7]) *Nature*, London, 168, 1951, p. 1036.

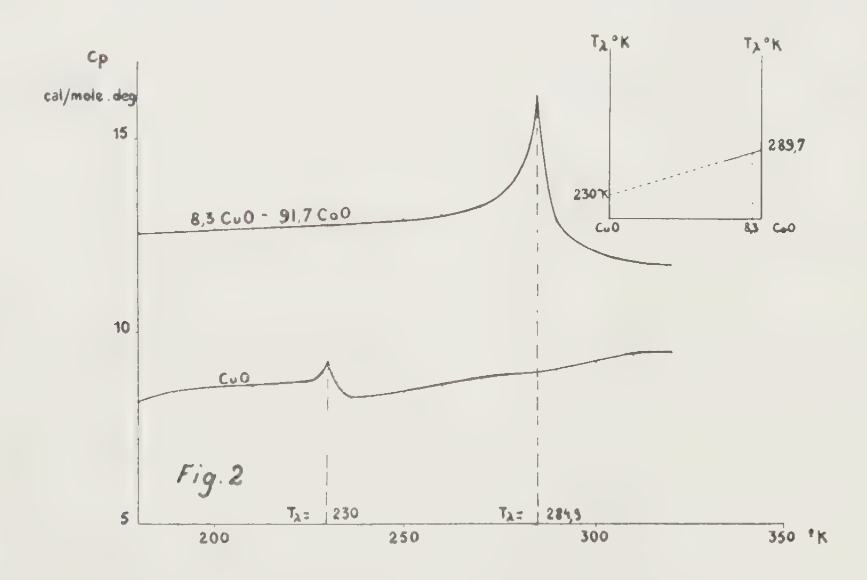
([8]) *Phys. Rev.*, 87, 1952, p. 1143; *Rev. Mod. Phys.*, 25, 1953, p. 158.

([9]) Passerini, *Gazz. Chim. Ital.*, 59, 1929, p. 144.

température T_λ qui varie linéairement en fonction de la composition moléculaire (*fig.* 1). Ce résultat est semblable à celui obtenu par G. E. Bacon,



R. Street et R. H. Tredgold [10] sur les solutions solides $CoO - MnO$. Extrapolé il conduit pour la température d'anomalie de la chaleur spécifique de NiO à la valeur trouvée pour la température d'anomalie du module d'Young [7]



$T_\lambda = 507°$ K, alors que Y. Shimomura et I. Tsubokawa [11] indiquent que la chaleur spécifique de NiO passe par un maximum à 520° K.

---

[10] *Proc. Roy. Soc. A.*, 217, 1953, p. 252.

[11] *J. Phys. Soc. Japon*, 9, 1954, p. 19.

3° En accord avec les résultats de l'analyse du spectre de diffraction des neutrons ([12]), la courbe $C_p = f(T)$ obtenue pour CuO (*fig.* 2) présente une anomalie à 230° K, alors que J. H. Hu et H. Johnston ([13]) indiquent pour T_λ la valeur 220° K.

D'après F. Bertaut et C. Delorme ([14]) CuO ne dissout que très peu de CoO et CoO ne dissout dans son réseau à 950° C que 25 % de CuO.

Dans le cas de la solution solide 91,7 CoO — 8,3 CuO $T_\lambda = 284{,}9°$ K. Le point correspondant, sur le diagramme qui représente la température d'anomalie en fonction de la composition de la solution solide, se place rigoureusement sur la droite qui joint les températures relatives aux corps purs, bien qu'à la température ordinaire CuO soit monoclinique et CoO cubique à faces centrées. Ce résultat est à rapprocher de celui obtenu sur les solutions solides ONi—OCu ([11]).

MAGNÉTISME. — *Sur la multiplicité des raies de résonance paramagnétique dans certaines substances organiques irradiées.* Note (*) de M. **Jean Uebersfeld**, présentée par M. Francis Perrin.

Les raies de résonance paramagnétique détectées dans certains aminoacides et hauts polymères solides irradiés aux rayons γ ([1]) présentent une multiplicité à trois pics : le pic central correspond à un facteur de Landé g de 2,00; les pics latéraux sont à 20 gauss environ du pic central. L'intensité de ce dernier est deux fois celle des pics latéraux.

L'identité des courbes de résonance d'un grand nombre d'aminoacides de formule $NH_2—(CH_2)_n—CO_2H$ et celle du polymétacrylate de méthyle de formule

$$\cdots\quad \begin{array}{c} CH_3 \\ \\ C \\ | \\ CO_2CH_3 \end{array} - CH_2 - \begin{array}{c} CH_3 \\ | \\ C \\ | \\ CO_2CH_3 \end{array} - CH_2 \quad \cdots$$

conduit à penser que sous l'action du rayonnement γ un radical libre du type

$$\cdot\begin{array}{c} H \\ | \\ C \\ | \\ H \end{array} - \begin{array}{c} R_1 \\ | \\ C \\ | \\ R_3 \end{array} - R_2 \qquad \text{ou} \qquad \cdot\begin{array}{c} H \\ | \\ C \\ | \\ H \end{array} - C\begin{array}{l} \diagup R \\ \\ \diagdown\!\!\diagdown O \end{array}$$

([12]) B. N. Brockhouse, *Phys. Rev.*, 94, 1954, p. 781.
([13]) *J. Amer. Chem., Soc.*, 75, 1953, p. 2471.
([14]) *Comptes rendus*, 238, 1954, p. 1829.

(*) Séance du 12 juillet 1954.
([1]) J. Combrisson et J. Uebersfeld, *Comptes rendus*, 238, 1954, p. 1397.

est créé puis « gelé » dans ces substances. R, R_1, R_2, R_3 sont des groupements monovalents.

On sait que pour interpréter les structures hyperfines des radicaux libres, il faut admettre que l'électron célibataire interagit avec plusieurs noyaux ([2]), ([3]).

Les fréquences de résonance ν sont données par la formule

$$h\nu = g\beta H_0 + \Sigma K_X \mu_X, \tag{1}$$

H_0 champ magnétique continu, h constante de Planck, β magnéton de Bohr, g facteur de Landé, μ_X nombre quantique magnétique du noyau X avec lequel interagit l'électron. K_X évalue l'interaction de l'électron avec le noyau X. La somme Σ doit être étendue à tous les noyaux avec lesquels l'électron est susceptible d'interagir, dans le cas actuel deux noyaux d'hydrogène et deux noyaux de carbone.

Le spin nucléaire du carbone est nul et nous avons à considérer la seule contribution des noyaux d'hydrogène (spin 1/2) qui jouent chacun le même rôle.

La formule (1) s'écrit alors

$$h\nu = g\beta H_0 + K_H(\mu_{1H} + \mu_{2H}).$$

μ_{1H} et μ_{2H} peuvent prendre chacun les deux valeurs $+1/2$ et $-1/2$. La somme $\mu_{1H} + \mu_{2H}$ peut prendre les trois valeurs 1,0 et -1 ; la valeur zéro apparaît deux fois alors que les valeurs 1 et -1 apparaissent chacune une fois.

On prévoit bien ainsi l'existence d'une multiplicité à trois pics, le pic central étant deux fois plus intense que les pics latéraux.

Les résultats expérimentaux donnent pour K_H la valeur 0,002 cm^{-1}. Ajoutons enfin que l'acide antranilique (irradié) de formule $NH_2 - C_6H_5 - CO_2H$ ne donne lieu à aucun phénomène de résonance, tandis qu'un glycocolle (irradié) marqué à l'azote 15 (à 33 %) donne exactement la même courbe que le glycocolle ordinaire irradié. Ces deux remarques infirment l'hypothèse de la création d'un radical libre à l'azote dans les amino-acides irradiés et confirment la théorie précédente.

MAGNÉTISME. — *Sur les propriétés magnétiques des solutions aqueuses de perchlorate cuivrique.* Note (*) de Mlle **Paulette Berthier**, MM. **Clément Courty** et **Jean Gauthier**, présentée par M. Gaston Dupouy.

Dans trois Notes précédentes ([1]), nous avons déjà étudié dans le même esprit les solutions aqueuses de sulfate, chlorure et nitrate cuivrique. Les pré-

---

([2]) Kikuchi et Cohen, *Phys. Rev.*, 93, 1954, p. 394.
([3]) Uebersfeld, *J. Phys. Rad.*, 15, 1954, p. 589.

(*) Séance du 5 juillet 1954.
([1]) *Comptes rendus*, 233, 1951, p. 473 ; 234, 1952, p. 604 et 2525.

N°.	Sel %.	t° C.	Masse spécifique.	Molalité.	$10^6\chi$. Solution.	$10^6\chi$. Sel.	$10^6\chi$. Sel à 20° C.	$10^6\chi$. Solution à 20° C.
1	57,967	20	1,701399	5,234	+3,0376	5,76	5,76	+3,0376
2	57,275	25	1,689207	5,107	+3,1324	6,00	6,10	+3,1852
3	56,795	19,5	1,690584	5,008	+3,0252	6,05	6,04	+3,0205
4	56,520	19	1,679423	4,952	+2,9967	5,86	5,84	+2,9870
5	55,653	22	1,657830	4,781	+2,9559	5,89	5,93	+2,9800
6	55,196	20	1,649020	4,6936	+2,9674	5,96	5,96	+2,9674
7	54,179	20	1,635383	4,5045	+2,8534	5,88	5,88	+2,8534
8	53,627	20	1,628021	4,4057	+2,80178	5,85	5,85	+2,8018
9	53,203	18,5	1,623235	4,3311	+2,9057	6,10	6,07	+2,9077
10	51,842	22	1,589984	4,0963	+2,6188	5,72	5,76	+2,6384
11	51,528	21	1,587548	4,0499	+2,6218	5,77	5,79	+2,6336
12	50,572	21	1,574612	3,9980	+2,7481	6,14	6,16	+2,7584
13	49,247	20	1,556736	3,6966	+2,5243	5,87	5,87	+2,5243
14	48,217	21	1,529448	3,5491	+2,4237	5,80	5,82	+2,4324
15	47,431	22	1,520434	3,4151	+2,3932	5,84	5,88	+2,4094
16	47,006	21	1,511243	3,3792	+2,3331	5,78	5,80	+2,3438
17	45,016	25	1,477739	3,1191	+2,2093	5,79	5,89	+2,2543
18	43,285	22	1,454445	2,9075	+2,0347	5,65	5,69	+2,0534
19	42,927	22	1,448260	2,8655	+2,0887	5,82	5,86	+2,1034
20	41,690	25,5	1,431484	2,7238	+2,0454	5,92	6,03	+2,0927
21	39,851	21	1,392950	2,5240	+1,8415	5,71	5,73	+1,8493
22	38,881	25	1,392091	2,4235	+1,8586	5,91	6,01	+1,8953
23	36,177	24	1,351181	2,1595	+1,6499	5,83	5,91	+1,6772
24	34,135	24	1,329040	1,974	+1,5156	5,83	5,91	+1,5417
25	33,460	23	1,319993	1,9158	+1,4380	5,73	5,79	+1,4568
26	30,597	23	1,288244	1,679	+1,2828	5,83	5,89	+1,3010
27	30,417	26	1,281700	1,665	+1,2511	5,80	5,92	+1,2881
28	28,150	24	1,260508	1,493	+1,1294	5,85	5,93	+1,1504
29	27,160	20	1,254005	1,421	+1,0808	5,91	5,91	+1,0808
30	24,455	21	1,220273	1,233	+0,9036	5,92	5,94	+0,9073
31	21,102	19,5	1,185594	1,019	+0,6927	5,98	5,97	+0,6904
32	16,022	19	1,135451	0,7268	+0,3199	5,78	5,76	+0,2779
33	12,641	25	1,102449	0,5573	+0,0875	5,68	5,78	+0,0997
34	10,632	25	1,082768	0,4218	−0,0747	5,37	5,46	−0,0649
35	7,805	19	1,059656	0,322	−0,1944	6,03	6,01	−0,2541
36	6,094	23	1,046870	0,2473	−0,3468	5,44	5,49	−0,3435
37	5,351	19	1,035321	0,183	−0,3860	5,55	5,53	−0,3872
38	3,992	20	1,031743	0,1584	−0,4325	6,52	6,52	−0,4325
39	2,2125	18	1,015985	0,086	−0,5615	6,51	6,46	−0,5627
40	2,161	20	1,013822	0,0842	−0,5259	8,34	8,34	−0,5259
41	0,790	20	1,003808	0,03	−0,6195	12,23	12,23	−0,6195
42	0,756	16	1,005386	0,02903	−0,5940	16,12	15,90	−0,5957
43	0,373	24	1,001197	0,01430	−0,5901	34,68	35,15	−0,5883
44	0,236	20	1,000944	0,00899	−0,6599	25,48	25,48	−0,6599

sentes mesures qui ont trait au perchlorate parfaitement pur confirment les mêmes résultats, soit un accroissement considérable du paramagnétisme de l'ion cuivrique, aux très faibles concentrations inférieures à la molalité 0,16. Pour les concentrations supérieures et jusqu'à la saturation, à la température de $+20°C$, le coefficient d'aimantation du perchlorate dissous, déduit du graphique linéaire relatif aux coefficients d'aimantation des solutions à $+20°C$ en fonction de la concentration pour-cent en sel, est $10^6\chi = +6,05$.

En prenant la valeur -32.10^{-6} pour l'ion ClO_4^- d'après Miss Trew ([2]), et -18.10^{-6} pour le diamagnétisme sous-jacent du cuivre déjà utilisé dans les précédentes mesures, le coefficient d'aimantation de l'ion Cu^{++} est alors $+1669,8$, correspondant à 2,007 magnétons de Bohr et à 9,96 magnétons de Weiss.

La courbe donnant les coefficients d'aimantation des solutions en fonction des molalités n'est manifestement pas une droite, mais une courbe tournant sa concavité vers l'axe des molalités. Bien que la précision soit illusoire aux très faibles concentrations, avec notre appareillage, et par contre très bonne depuis la saturation des solutions jusqu'à la molalité 0,322, la croissance du paramagnétisme aux très faibles concentrations ne fait aucun doute.

Le tableau ci-contre qui donne toutes nos valeurs expérimentales, mêmes les valeurs à rejeter, depuis la concentration de 57,97 à 0,23 % en sel dissous, présente dans les quatre dernières colonnes les coefficients d'aimantation des solutions puis du sel dissous à la température expérimentale d'abord, à $+20°C$ ensuite. Nous avons pris pour l'eau les valeurs de H. Auer ([3]), considérant que la précision de nos mesures nous y autorisait.

Les masses spécifiques des solutions ont été déterminées avec tout le soin qui justifie les six décimales.

MAGNÉTISME. — *Couplage des spins dans le cobalticyanure de cuivre : résonance et susceptibilité aux très basses températures.* Note de MM. **Nicolas Perakis**, **Jules Wucher** et **Herbert M. Gijsman**, transmise par M. Gabriel Foëx.

Nous avons entrepris d'étudier le couplage des spins dans les cobalticyanures de formule $M_6[Co(CN)_6]_4$ où M est un ion paramagnétique divalent du premier groupe de transition, le cobalt trivalent de l'anion étant diamagnétique : $\chi_{[Co(CN)_6]^{---}} = -87.10^{-6}$, déterminé à partir du cobalticyanure de potassium.

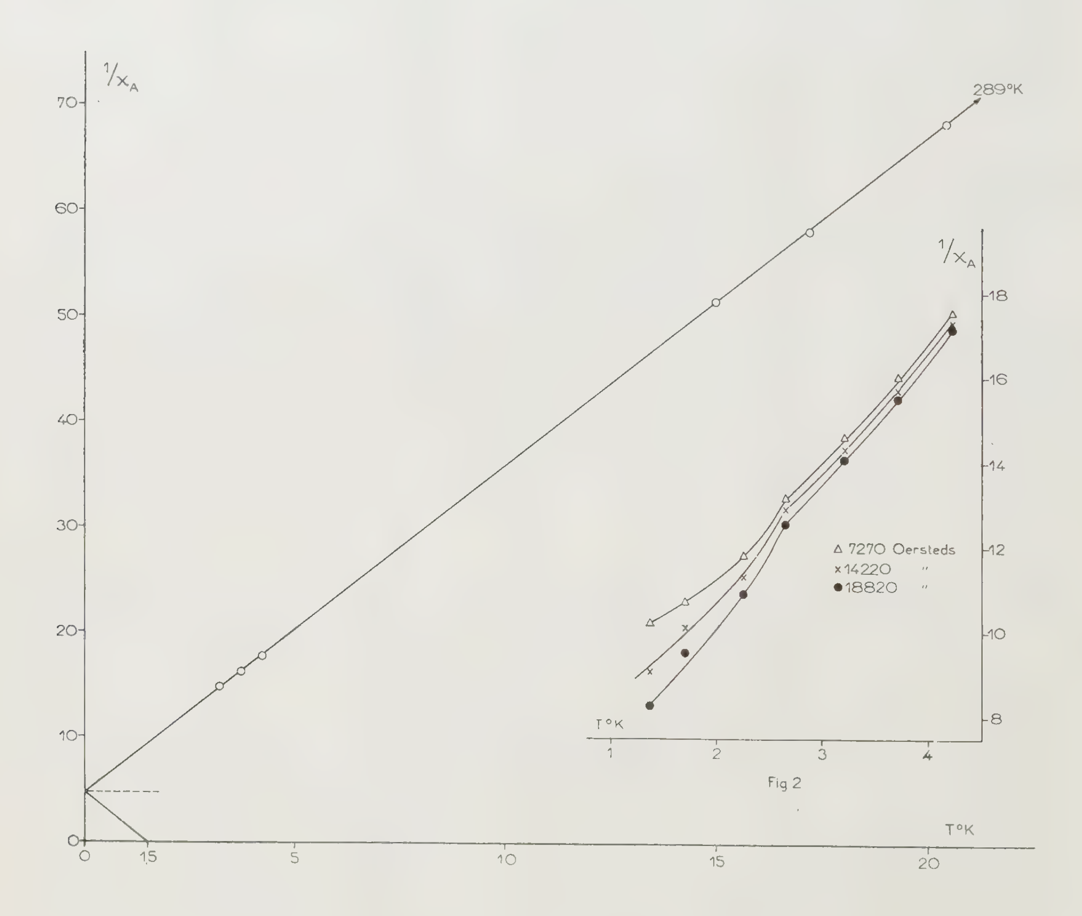
Dans une publication antérieure ([1]) nous avons étudié la structure et

([2]) Cité par Selwood dans *Magnétochemistry*, 1943, p. 36, Interscience publ. New York.
([3]) *Ann. Physik*, 18, 1933, p. 593.

([1]) J. Wucher, T. Karantassis et N. Perakis, *Comptes rendus*, 238, 1954, p. 1647.

le comportement magnétique aux basses températures des cobalticyanures de cuivre et de nickel. Nous les avons représentés par les formules $[Co(CN)_6]_4(Cu_I)_4(Cu_{II})_2$ et $[Co(CN)_6]_4(Ni_I)_4(Ni_{II})_2$, conformes à leur structure, afin de distinguer les deux cations statistiquement répartis dans le cube à faces centrées formé par les quatre autres cations et les quatre ions cobaltiques. Cette étude cryomagnétique a été complétée depuis par des mesures de résonance et de susceptibilité aux très basses températures, effectuées à Leyde. La présente Note en contient les principaux résultats.

La figure et le tableau sont relatifs au cobalticyanure de cuivre, χ_A figurant la moyenne des coefficients d'aimantation atomiques mesurés dans des champs compris entre 10 600 et 18 800 Oe. Sa variation entre 20



et 3° K est exprimée par la relation de Weiss $\chi_A(T + 1,5) = 0,332$, qui ne diffère guère de la relation $\chi_A(T + 2) = 0,315$ trouvée entre 84 et 289° K pour le même échantillon de cobalticyanure, dont le comportement magnétique est pratiquement le même dans tout l'intervalle de température 289 — 3° K.

T°K.	$\chi_A \cdot 10^6$.	$\chi_A(T+1,5)$.	T°K.	$\chi_A \cdot 10^6$.	$\chi_A(T+1,5)$.
20,38..........	14 700	0,322	4,219..........	56 750	0,325
17,17..........	17 250	0,322	3,710..........	62 000	0,323
14,97..........	19 500	0,321	3,202..........	67 800	0,319

La résonance magnétique de ce complexe, mesurée à 290, 77, 20 et 12° K, est exprimée par la relation $g = 2,17$, valable pour tout l'intervalle de température exploré ($\lambda = 3,2$ cm, intensité d'absorption comparée à celle d'un radical libre, largeur de la bande : 60 Oe). Cette valeur de g indique une large contribution orbitale et correspond à la constante de Curie 0,460 ($\mu_B = 1,9$), qu'on trouve en moyenne pour l'ion Cu^{++}. Or, la constante 0,315 observée, entre 289 et 3° K, dans le cobalticyanure de cuivre est nettement déficitaire et représente environ les 4/6 de la constante 0,460. On l'expliquerait en l'attribuant aux seuls ions Cu_I, les deux ions Cu_{II} étant couplés antiparallèlement, ainsi que leur distance minimum 2,33 Å permet de le supposer.

Ce comportement magnétique du cobalticyanure de cuivre entre 289 et 3° K, défini par les constantes $\Delta = 2$, $C_A = 0,315$ et $g = 2,17$, est identique à celui de $[Co(CN)_6]_4(Ni_I)_4(Ni_{II})_2$, à cette différence près que la contribution des ions Ni_{II} se fait déjà sentir à 84° K, la constante de Curie du complexe recouvrant presque les 6/6 de sa valeur à la température ordinaire. Toutefois, ni à cette température ni à 77° K ce sel ne montre de résonance décelable [2] (3,2 cm), d'après MM. H. J. Gerritsen, B. Bölger et R. Okkes qui ont effectué aussi les mesures de résonance sur le cobalticyanure de cuivre.

De 4,219 à 1,363° K la susceptibilité du cobalticyanure de cuivre, corrigée de l'effet de saturation, croît avec le champ, ainsi que l'indique la figure 2 où la relation $(1/\chi_A, T)$ est exprimée pour trois valeurs du champ. Cette dépendance, très sensible à partir de 3° K, est due à la faible interaction ($\Delta = 1,5$) entre les ions Cu_I.

L'étude des cobalticyanures de cobalt, fer et manganèse complétera ce travail.

ÉLECTROTECHNIQUE. — *Réponse d'un filtre passe-bas ou passe-bande à une tension dont la fréquence instantanée varie linéairement en fonction du temps.* Note (*) de M. **Paul Poincelot**, présentée par M. Louis de Broglie.

Je considère une tension de la forme $E(t) = e^{i\alpha t^2}$ à l'entrée d'un filtre passe-bas simple à p cellules dont l'exposant de transfert sur image est

(2) Ce qui paraît indiquer une séparation des niveaux par effet Stark.

(*) Séance du 12 juillet 1954.

$\theta(\omega) = i.2p \arcsin(\omega/\omega_c)$ pour la pulsation ω, ω_c désignant la pulsation de coupure. La tension à l'entrée peut être représentée par l'intégrale de Fourier :

$$(1) \qquad E(t) = \frac{e^{i\frac{\pi}{4}}}{2\sqrt{\pi\alpha}} \int_{-\infty}^{+\infty} e^{-i\frac{\omega^2}{4\alpha} + i\omega t}\, d\omega.$$

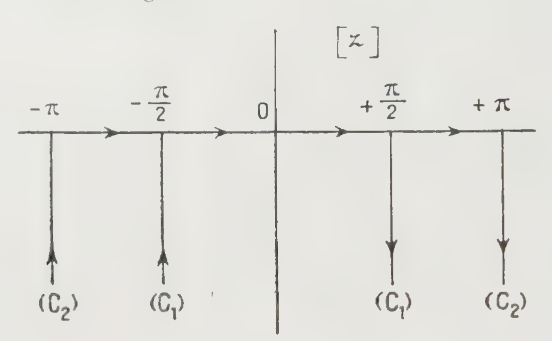
La réponse à la sortie est

$$(2) \qquad f(\omega, t) = \frac{e^{i\frac{\pi}{4}}}{2\sqrt{\pi\alpha}} \int_{-\infty}^{+\infty} e^{-i\frac{\omega^2}{4\alpha} + i\omega t - i.2p \arcsin\frac{\omega}{\omega_c}}\, d\omega.$$

Pour calculer cette intégrale, je pose $\omega_c t = \tau$, $(\omega/\omega_c) = \sin z$; il vient

$$(3) \qquad f(\tau) = \frac{\omega_c\, e^{i\left(\frac{\pi}{4} - \frac{\omega_c^2}{8\alpha}\right)}}{2\sqrt{\pi\alpha}} \int_{C_1} e^{i\frac{\omega_c^2}{8\alpha}\cos 2z}\, e^{i\tau \sin z - i 2pz} \cos z \, dz$$

le long du contour C_1 de la figure.



Un développement connu de la fonction $e^{i(\omega_c^2/8\alpha)\cos 2z}$ permet d'écrire

$$(4) \qquad f(\tau) = \frac{\omega_c\, e^{i\left(\frac{\pi}{4} - \frac{\omega_c^2}{8\alpha}\right)}}{2\sqrt{\pi\alpha}} \sum_{n=-\infty}^{+\infty} i^n J_n\left(\frac{\omega_c^2}{8\alpha}\right) \int_{(C_1)} e^{i\tau \sin z - i2pz + i2nz} \cos z\, dz.$$

On passe facilement du contour (C_1) au contour (C_2), puis au contour $(-\pi, +\pi)$; d'où la relation

$$(5) \qquad f(\tau) = \frac{2\sqrt{\pi}\,\omega_c\, e^{-i\left(\frac{\omega_c^2}{8\alpha} - \frac{\pi}{4}\right)}}{\tau\sqrt{\alpha}} \sum_{n=-\infty}^{+\infty} i^n (p - n)\, J_n\left(\frac{\omega_c^2}{8\alpha}\right) J_{2(p-n)}(\tau)$$

dont la convergence est rapide. On peut étendre ce résultat au cas d'un filtre passe-bande de frontières $\Omega - \omega_c$, $\Omega + \omega_c$, puis à un récepteur radioélectrique, ainsi que je le montre d'autre part [1]. On doit alors considérer une tension

$$(6) \qquad E(t) = e^{i\Omega t + i\alpha t^2}.$$

(5) représente sensiblement l'enveloppe de la réponse à (6).

---

[1] P. Poincelot, *Les régimes transitoires dans les réseaux électriques*, Gauthier-Villars, 1953, 1 vol., 132 pages.

Dans une application aux récepteurs panoramiques, je prends $\omega_c = 2\pi . 10^3 s^{-1}$, la fréquence subissant une variation de 200 kHz en 10^{-2} s, on trouve $\omega_c^2/8\alpha = \pi/40$, tandis que les valeurs intéressantes de τ ne dépassent pas quelques unités. Dans ces conditions, l'usage de la relation (5) est très pratique.

Il est à noter que la relation (6) représente sensiblement la tension fournie par un auto-oscillateur dont un des paramètres du circuit oscillant varie en fonction du temps suivant une loi linéaire ([2]).

SPECTROSCOPIE. — *Étude d'une troisième série hydrogénoïde de raies d'absorption dans* Cu_2O. Note (*) de MM. **Serge Nikitine**, **Guy Perny** et **Manuel Sieskind**, présentée par M. Jean Cabannes.

Observation d'une troisième série hydrogénoïde de raies d'absorption de Cu_2O, ainsi que de deux paliers d'absorption. Ce nouveau spectre se trouve dans le rouge.

Nous avons observé avec Cu_2O deux séries de raies hydrogénoïdes, une « série verte » et une « série jaune » ([1]), ([2]). Nous avions également signalé l'existence probable d'une troisième série dans le rouge orangé. Nous nous proposons de donner plus de détails dans cette Note sur nos observations concernant cette série. Nos mesures se rapportent à la température de l'azote en ébullition.

a. Étude des paliers d'absorption dans le rouge. — Avec des lames épaisses (de l'ordre de 50 à 70 μ) on observe, en premier lieu, deux paliers d'absorption continue. Le premier commence assez brusquement au voisinage de 6 084 Å et s'étend jusqu'à la « série jaune ». Mais il est difficile de lui attribuer une longueur d'onde bien définie, car l'augmentation de l'absorption se produit dans un intervalle d'une vingtaine d'angströms.

On peut observer ensuite un deuxième palier d'absorption de plus grandes longueurs d'onde. Avec les lames étudiées ce palier paraît être moins brusque que le premier. Il est encore plus difficile de lui attribuer une longueur d'onde bien définie : $\lambda \simeq 6167$ Å.

([2]) B. van der Pol, *Proc. Inst. Rad. Eng.*, **7**, 1930, p. 1194-1205; J. R. Carson, *Variable frequency electric theory with application to the theory of frequency modulation* et T. C. Fry, *Bell Syst. Techn. J.*, **16**, 1937, p. 513-540.

(*) Séance du 12 juillet 1954.

([1]) *Voir* les travaux de E. F. Gross et coll. : *Doklady U. R. S. S.*, **75**, 1952, p. 47 ; **90**, 1953, p. 745 ; **92**, 1953, p. 265 ainsi que Mosakuzu, Hayashi et Kiichiro Katsuti, *J. Phys. Soc. Jap.*, 1952, p. 599.

([2]) S. Nikitine, G. Perny et M. Sieskind, *Comptes rendus*, **238**, 1954, p. 67 et 1987 ; *Bull. Soc. Fr. Phys.* (*J. Phys. Rad.*, **15**, 1954, p. 18 S ; S. Nikitine, Mme L. Couture, M. Sieskind et G. Perny, *Comptes rendus*, **238**, 1954, p. 1786.

b. Étude de la première « série rouge ». — Entre ces deux paliers, on observe plusieurs raies dont la plupart peuvent êtres classées dans une série hydrogénoïde.

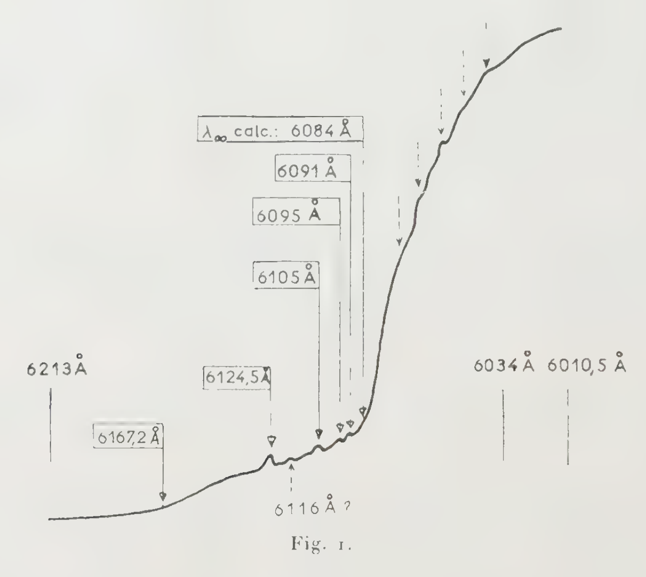


Fig. 1.

Ces raies sont faibles, mais on peut mesurer leur longueur d'onde d'une façon certaine. Les valeurs suivantes ont été obtenues avec un comparateur photoélectrique : $\lambda_2 = 6124,5$ Å, $\lambda_3 = 6150$ Å, $\lambda_4 = 6095$ Å, $\lambda_5 = 6091$ Å.

L'observation de la raie $n = 1$ est assez incertaine. Elle se place au voisinage immédiat d'une bande d'absorption attribuée à l'oxygène dissous dans l'azote liquide, quelquefois assez prononcée.

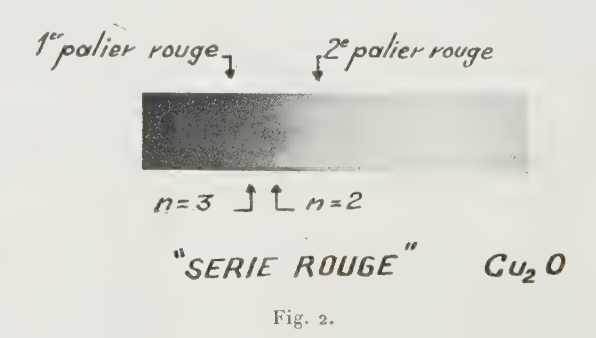


Fig. 2.

Le spectre ci-dessus montre les deux paliers d'absorption et la raie $n = 2$; on devine la raie $n = 3$. Sur la figure 1 on a reproduit la courbe d'enregistrement photométrique d'un négatif (déviation du galvanomètre en fonction du déplacement. Les raies de comparaison appartiennent au spectre du Cs). On y distingue nettement quatre raies ainsi que les deux paliers d'absorption. Sur le spectre et l'enregistrement on n'observe pas la luminescence (ou le trou d'absorption) qui borde les paliers du côté des grandes longueurs d'onde.

Cette luminescence est surtout visible avec des lames plus minces et aux très basses températures ([2]).

Entre les raies $n = 2$ et $n = 3$ on distingue une raie « secondaire » ($\lambda = 6116$ Å) qui est plus faible que les précédentes et qui ne se place pas dans une série hydrogénoïde. On aperçoit également des accidents équidistants sur la partie montante de la courbe d'enregistrement qui correspond au premier palier rouge. Étant donné que nous avons observé dans le palier qui suit la « série jaune », des raies secondaires équidistantes analogues ([2]) il n'est pas impossible que ces accidents soient réels, et correspondent à des raies secondaires.

La « série rouge » peut être représentée (à 3 cm⁻¹ près) par la formule hydrogénoïde suivante :

$$\nu_n(\mathrm{R}) = 16\,436 - \frac{475}{n^2}\ \mathrm{cm}^{-1} \qquad (n = 2,\ 3,\ 4,\ 5,\ \ldots).$$

La première raie de cette série se placerait à 6 265 Å. On voit qu'elle empiète sur la bande d'absorption de l'oxygène. La valeur théorique de la limite de la série est $\lambda_\infty(\mathrm{R}) = 6\,084$ Å. La formule précédente est un peu différente de celle que nous avions suggérée à titre d'essai ([2]), ([3]).

SPECTROSCOPIE MOLÉCULAIRE. — *Spectres d'absorption infrarouges de sels métalliques renfermant le groupement* XO_4, *dans la région de ses vibrations de déformation.* Note de MM. **Clément Duval** et **Jean Lecomte**, présentée par M. Louis Hackspill.

Les spectres d'absorption infrarouges de sels métalliques comprenant tous le groupement ou ion XO_4, avec X=Si, P, S, Cl, V, Cr, Mn, As, Se, Mo, I, W, Re, ont été mesurés, à l'état de poudre, entre 290 et 650 cm⁻¹ environ. Les maxima d'absorption proviennent des vibrations de déformation, dont le dénombrement permet de suivre les variations dans la symétrie de XO_4.

Nous avons enregistré, à l'état de poudre, avec un spectrographe Perkin-Elmer 12 C, à prisme de bromure de césium, entre 290 et 650 cm⁻¹ environ, les spectres d'absorption de sels métalliques renfermant tous le groupement XO_4, qui n'avaient, pour la plupart, pas été étudiés dans cette région. Celle-ci — le métal ne possédant pas de bandes caractéristiques avec les sels métalliques — correspond aux seules vibrations de déformation de XO_4, qui sont, dans le cas d'une symétrie tétraédrale régulière $\nu_2(e)$, doublement dégénérée (active dans l'effet Raman) et $\nu_4(f_2)$, triplement dégénérée (active dans l'effet Raman et dans l'absorption). Lorsque la symétrie de l'édifice moléculaire s'abaisse, elles se décomposent, on le sait, si bien qu'inversement le seul dénombrement des

---

([3]) E. F. Gross semble avoir observé la raie $n = 2$, mais il a supposé que cette raie appartenait à la « série jaune ».

vibrations de déformation fournit des renseignements sur la symétrie du groupement SO_4.

Un but analogue s'obtient aussi par l'examen de la région, possédant des nombres d'ondes supérieurs à 700 cm^{-1}, dans laquelle se placent les vibrations de valence de XO_4; mais le spectre se trouve souvent compliqué par la présence d'harmoniques ou de combinaisons, qui rendent son interprétation parfois plus difficile. Les rayons X donnent bien des renseignements plus complets, mais demandent l'établissement, long et difficile, de structures cristallines, alors qu'avec notre domaine la conclusion résulte du seul examen des spectres. D'autre part, avec des sels métalliques du type XO_4, l'étude par absorption dans l'infrarouge se montre plus généralement applicable que celle des spectres de diffusion, par suite de la possibilité d'opérer facilement avec des poudres.

SiO_4. — La willemite, l'orangite et le zircon conduisent à trois maxima séparés, respectivement à 377 (F), 459 (F), 577 (F); 483 (F), 546 (F), 577 (F); 377 (F), 434 (F), 454 (F).

PO_4^{---}. — La région entre 530 et 620 cm^{-1} se compose d'une bande forte (orthophosphates de Li, Na et Ag), de deux bandes (une forte et une moyenne, orthophosphates de Mg, Ca, Mn, Ni, Co, Cu, Cd, Ba, La, Nd, Tl, Bi) et de trois bandes fortes (PO_4Hg_3). Les dédoublements observés indiquent une levée de la dégénérescence de la vibration $\nu_4(f_2)$, correspondant à une diminution de symétrie de PO_4, qui devrait entraîner l'activité de la vibration $\nu_2(e)$, ce qui n'a lieu que pour les orthophosphates de Na, Ca, Sr, Ba et Tl, les seuls donnant des bandes au-dessous de 470 cm^{-1}.

SO_4^{--}. — Les résultats laissent apparaître une variation de symétrie évidente de cet ion. La région vers 610 cm^{-1} [$\nu_4(f_2)$] se compose d'un maximum (Mg, K, Mn), de deux maximums (Ca, Cu, Be, Ba); mais on trouve aussi une ou deux bandes (Mg, Ca, Mn) dans une région pouvant correspondre à $\nu_2(e)$ (450-470 cm^{-1}).

ClO_4K et VO_4K donnent chacun une seule bande, respectivement vers 626 et 529 cm^{-1}, correspondant à $\nu_4(f_2)$.

CrO_4^{--}. — Les sels de Ba et de Pb possèdent trois bandes entre 377 et 422 cm^{-1}, qui correspondent vraisemblablement à $\nu_4(f_2)$, dont la dégénérescence se trouve levée, alors que le spectre Raman laisserait attendre $\nu_4(f_2)$ vers 508 et $\nu_2(e)$ vers 377 cm^{-1}.

AsO_4^{---}. — Ici encore, on ne trouve aucune correspondance entre les raies Raman, déterminées pour le sel de Na, et les bandes que nous observons : 456 (Mg), 399 (Ag), 375 et 477 (Cd), 385 et 464 (Pb) cm^{-1}.

SeO_4^{--}. — Dans le voisinage de la valeur 416 cm^{-1} indiquée par l'effet Raman pour le sel de sodium [$\nu_4(f_2)$], les séléniates de Co et Ba donnent une bande, et ceux d'Ag et de Pb deux bandes. $\nu_2(e)$, située par le spectre de diffusion vers 359 cm^{-1}, reste inactive dans l'infrarouge.

MoO_4^{--}. — L'existence d'un seul maximum, variant entre 354 et 431 cm^{-1} [$\nu_4(f_2)$] pour les molybdates étudiés (Ca, Sr, Ba, Pb), indique une symétrie élevée de l'ion.

WO_4^{--}. — Les sels étudiés se divisent en trois groupes : Na, Co, Cu (une bande forte vers 540-560 cm^{-1}), Ca, Sr (une bande forte vers 412 ou 440 cm^{-1}), Pb [deux bandes vers 381 (F) et 564 (m) cm^{-1}].

ReO_4K possède une seule bande forte à 364 cm^{-1}, d'accord avec l'effet Raman [$\nu_4(f_2)$].

Les résultats, obtenus avec les germanates, uranates, periodates, sont réservés. Nos spectres semblent indiquer que les chromates, arséniates, molybdates et tungstates paraissent avoir une structure plus complexe que ne l'indique le groupement XO_4.

Dans ce qui précède, nous nous sommes attachés à étudier surtout des sels anhydres. Nous avons, en effet, montré à diverses reprises, que l'eau de cristallisation exerçait une influence importante sur le spectre d'absorption infrarouge, *même en dehors des zones qui caractérisent la molécule* H_2O.

Nous essaierons, ultérieurement, de voir s'il est possible de relier entre elles les positions dans le spectre des vibrations de déformation du groupement XO_4 pour les divers X, suivant une méthode que nous avons esquissée antérieurement, et d'effectuer une comparaison avec les structures cristallines connues.

SPECTROSCOPIE MOLÉCULAIRE. — *Mesures d'intensité et de largeur de raies dans les spectres infrarouges de gaz ou de vapeurs.* Note de Mme **Josette Vincent-Geisse**, présentée par M. Louis Hackspill.

Mesures d'intensités et de largeurs de raies dans le cas de quelques bandes de l'oxyde de carbone, de l'oxyde azotique, du méthane et du protoxyde d'azote.

Pour des bandes résolues en structure fine, les méthodes de mesure ont été déjà exposées [1], [2]; celle de l'intensité α exige la détermination de l'absorption totale $z = a(1 - T)$ de chaque raie et l'extrapolation de z/pl à longueur l ou pression partielle p nulles (a est la largeur de fente dans le spectre et T la transmission minimum); celle de la demi-largeur Δ d'une raie à mi-hauteur, se fait par application de la formule [3]

$$z^2 = \pi \Delta \alpha l. \qquad (1)$$

Le procédé se généralise aux bandes de vibration non résolues sans aucun

(1) *Comptes rendus*, 234, 1952, p. 2216.

(2) *Comptes rendus*, 237, 1953, p. 149.

(3) Cette formule avait été indiquée dans la référence (2) mais Δ y était remplacé, par erreur, par $\Delta/2$.

changement en ce qui concerne la mesure de α. L'équation (1) reste toujours valable si la fente recouvre n raies d'intensités égales et de même largeur; α représente alors la somme des intensités et Δ la somme des demi-largeurs.

MESURES D'INTENSITÉS. — *Oxyde de carbone.* — L'intensité α_{01} de la bande fondamentale, calculée à partir de celle des raies, est de 239 cm^{-2} atm^{-1}, celle α_{02} de la bande première harmonique égale à 1,52 cm^{-2} atm^{-1}. $\alpha_{02}/\alpha_{01} = 0{,}0063$. Théoriquement, ce rapport doit être égal à la constante d'anharmonicité, dont la valeur est ici 0,0061 ce qui représente un bon accord, la différence entre les deux nombres restant bien inférieure à l'erreur possible. Pour α_{01}, Matheson trouve 394 cm^{-2} atm^{-1}; par une méthode plus précise, Penner et Weber indiquent 237 ± 12 cm^{-2} atm^{-1}. Pour α_{02}, ces derniers mesurent 1,69 cm^{-2} atm^{-1} à 5 % près; on observe ainsi un concordance assez correcte entre nos nombres et ceux de Penner et Weber.

Oxyde azotique. — L'intensité de la bande fondamentale, calculée à partir de celles de plusieurs raies, est de 75 cm^{-2} atm^{-1}. Nous n'avons mesuré ici que l'intensité des raies qui ne se superposent pas à celles de la vapeur d'eau atmosphérique, nombreuses en cette région.

Ces intensités ont été déterminées par Penner et Weber, directement sur la bande globale, après suppression de la structure fine, par augmentation de pression; l'accord entre leurs nombres et les nôtres se montre encore satisfaisant.

Méthane. — Nous avons calculé un ordre de grandeur de l'intensité de quelques bandes de combinaison; les mesures apparaissent peu précises à cause du chevauchement considérable de ces différentes bandes entre elles.

Bande.	ν (cm^{-1}).	α (cm^{-2} atm^{-1}).
$\nu_2 + 2\nu_4$	4123	0,16
$\nu_1 + \nu_4$	4216	4,4
$\nu_3 + \nu_4$	4313	3,7
$\nu_2 + \nu_3$	4546	1,26

Protoxyde d'azote. — Ici la fente spectrale ne recouvrait qu'une partie de la bande, et l'intensité totale a été obtenue à partir des intensités partielles, connaissant le nombres de raies recouvertes et la distribution d'intensité à l'intérieur de la bande.

Bande.	ν (cm^{-2}).	α (cm^{-1} atm^{-1}).
$\nu_3 + 2\nu_1$	4735	0,89
$2\nu_3$	4419	1,55
$\nu_1 + \nu_3$	3481	41,6
$2\nu_2 + \nu_3$	3366	1,68
$2\nu_1$	2563	32,8
$2\nu_2 + \nu_1$	2461	9,1

MESURES DE LARGEURS DE RAIES. — Dans le cas de l'oxyde de carbone et de l'oxyde azotique, on trouve que Δ est une fonction linéaire de p, donnée respec-

tivement par les formules :

$$(2) \quad \begin{cases} \text{CO} : & \Delta = 0{,}037\,p + 0{,}001, \\ \text{NO} : & \Delta = 0{,}040\,p + 0{,}002; \end{cases}$$

où p s'exprime en atmotsphères et Δ en cm^{-1}.

Par conséquent, dans le cas de ces gaz faiblement polaires, la largeur de raie se trouve déterminée par les chocs moléculaires, et le demi élargissement, par unité de pression, apparaît voisin de 0,040 cm^{-1}. (Dans le cas de NO, nous avons tenu compte du fait que chacune des raies est double, quoique non dédoublée sur nos spectres.)

Le terme constant des équations (2) s'approche, comme le prévoit la théorie, de la largeur Doppler, prépondérante à basse pression.

La largeur de raie a été encore calculée pour le protoxyde d'azote, mais à la pression atmosphérique seulement. Nous avons trouvé $\Delta = 0{,}040\ \text{cm}^{-1}$. Les valeurs déterminées pour Δ sont donc très voisines, dans le cas de ces trois composés, et inférieures à celles obtenues par ailleurs au moyen d'autres procédés.

SPECTROSCOPIE MOLÉCULAIRE. — *Spectres d'absorption infrarouge du thiophène et de dérivés monosubstitués du thiophène*. Note de M. **Antonio Hidalgo**, présentée par M. Louis Hackspill.

Les spectres d'absorption du thiophène et de dérivés monosubstitués du thiophène ont été déterminés entre 400 et 3 500 cm^{-1} environ. On propose une attribution des bandes observées à des modes de vibration déterminés, en utilisant une méthode comparative qui permet de mettre en évidence des suites de bandes.

1. Le spectre d'absorption infrarouge du thiophène a été déterminé antérieurement par plusieurs auteurs [1]. Nous avons repris ces mesures, et nous les avons étendues vers de plus basses fréquences. En vue de l'interprétation des résultats, les spectres Raman du thiophène et du thiophène deutéré [2], ainsi que les spectres infrarouges et Raman du sélénophène [3] se sont montrés fort utiles.

Par contre, il n'existait, jusqu'à présent, qu'un nombre fort restreint

---

(1) W. W. Coblentz, *Publication Carnegie, Inst.*, n° 35, Washington (D. C.), 1905; J. Lecomte, *Bull. Soc. Chim. Fr.*, 1946, p. 415; H. W. Thompson et R. B. Temple, *Trans. Faraday Soc.*, 41, 1945, p. 27; American Institute of Petroleum (A. I. P.).

(2) A. W. Reitz, *Z. Phys. Chem.*, B. 33, 1936, p. 179; G. B. Bonino et R. Manzoni-Ansidei, *Z. Phys. Chem.*, B. 25, 1934, p. 327; K. W. F. Kohlrausch et H. Schreiner, *Acta physica Austriaca*, 1, 1947, p. 373.

(3) H. Gerding, G. Milazzo et H. H. K. Rossmark, *Recueil trav. chim. Pays-Bas*, 72, 1953, p. 957.

de spectres infrarouges se rapportant à des dérivés mono- ou disubstitués du thiophène ([4]). Nous avons complété ces mesures, du côté des basses fréquences, en étudiant aussi une dizaine de dérivés nouveaux. Nous nous bornerons ici au thiophène et à ses dérivés monosubstitués.

Toutes ces recherches ont été effectuées au moyen d'un spectrographe Perkin-Elmer 12 C, muni d'un prisme, soit en chlorure de sodium, soit en bromure de potassium, soit en fluorure de calcium, ce qui permet d'examiner, dans des conditions correctes, le domaine 400-3 500 cm^{-1} environ.

2. En prenant, pour la molécule du thiophène, une configuration plane (symétrie C_{2v}), nous pouvons fixer approximativement, comme il suit, les nombres d'ondes (en cm^{-1}) des vibrations appartenant aux classes suivantes : A_1 (604, 832, 1032, 1079, 1358, 1404, 3078 et vers 3078), B_1 (748, 866, 902, 1250, 1586, 3086, 3120), B_2 (375, 460, 710), A_2 (686, 565). L'attribution de ces deux dernières vibrations, inactives en absorption, reste moins sûre que celle des autres.

Nous sommes parti de ces données pour interpréter les spectres des *dérivés monosubstitués du thiophène*. Lorsque l'on regarde attentivement leurs spectres, on constate, en effet, des analogies très nettes entre certaines bandes en passant d'un composé à un autre, ce qui permet de définir des suites de bandes que nous indiquons dans le tableau, où nous avons utilisé, le cas échéant, les nombres donnés par l'A. I. P. Dans l'ensemble, les variations dans les nombres d'ondes observés lorsque l'on passe du thiophène aux dérivés monosubstitués restent relativement faibles, sauf pour les substituants lourds, car on sait que la présence d'un noyau imprime une influence très marquée sur le spectre. On peut naturellement s'attendre à une action différente pour un substituant en position 2 ou en position 3.

Thiophène	710	830	869	1033	1082	1250	1358	1410	(3000)	1586	3120 3086
Méthyl-2 thiophène	694	742	820	1036	1078	1240	1335	1392	1445	1538	3060
Méthyl-3 thiophène	687	769	832	1058	1081	1236	–	1386	1464	1542	3110
Éthyl-2 thiophène	690	–	823	1024	1079	1223	1312	1371	1456	1558	3090
Vinyl-2 thiophène	695	745	829	1049	1082	1240	1293	1344	1438	1517	3115
Acétyl-2 thiophène	671	720	–	1033	1062	1234	1274	1344	1416	1517	3120
Chloro-2 thiophène	644	686	820	1005	1054	1228	–	1349	1412	1510	3100
Bromo-2 thiophène	628	686	820	1000	1050	1221	1236	1341	1399	1510	3110

On notera aussi qu'une des suites de bandes, correspondant pour le thiophène à des vibrations de valence C—H vers 3100 cm^{-1}, perd cette caractéristique pour les dérivés monosubstitués, et vient se placer dans la région de 1400 cm^{-1}. Enfin, toutes les fois où le substituant comporte plus d'un

([4]) J. Garach et J. Lecomte, *Bull. Soc. Chim. Fr.*, 1946, p. 423 et A. I. P.

atome, on mesure dans le spectre les bandes caractéristiques propres au groupement substitué. C'est, en particulier, le cas pour les vibrations impliquant une rotation du groupement CH_3 (rocking) avec les méthyl-2, méthyl-3, acétyl- et éthyl-thiophène, la vibration C—C de ce dernier vers 994 cm^{-1}, les vibrations gauches des atomes d'hydrogène du groupement vinyle vers 900 et 980 cm^{-1}, la vibration de valence C=C de ce dernier vers 1620 cm^{-1}, et les vibrations de valence et de déformation de C=O de l'acétyl-thiophène, vers 600 et 1671 cm^{-1}. Ainsi que l'on pouvait s'y attendre, la conjugaison des doubles liaisons, C=C et C=O, avec celles du noyau hétérocyclique, amène un abaissement des nombres d'ondes relativement à leur valeur normale : respectivement vers 1650 et 1720 cm^{-1}.

OPTIQUE CRISTALLINE. — *Photoluminescence de cristaux aux basses températures. V. Quelques molécules carboxylées.* Note (*) de MM. **Paul Pesteil**, **Adnan Zmerli** et **Marc Barbaron**, présentée par M. Jean Cabannes.

Le spectre de phosphorescence de substances aromatiques carboxylées varie avec la température. Le déplacement est dû à l'intervention d'une vibration dont la fréquence est voisine de 1 500 cm^{-1}.

Deux d'entre nous ont montré dans une Note récente [1] que le spectre de phosphorescence de la benzophénone à 14° K peut s'expliquer ainsi : à basse température, l'électron ne retombe pas au niveau vibrationnel le plus bas, comme à 293° K, mais s'arrête sur le premier niveau de la vibration E*u* (1491 cm^{-1}) des noyaux benzéniques. Divers auteurs qui ont étudié l'absorption des cétones [2] ont aussi signalé l'existence d'une faible bande du côté visible du spectre et ont attribué son existence à l'intervention d'une vibration de l'état électronique normal.

Nous avons entrepris l'étude systématique des spectres de phosphorescence des composés aromatiques carboxylés à l'état cristallisé à différentes températures, afin de préciser, dans chaque cas, les conditions d'apparition et la nature de la vibration qui intervient. Les premiers résultats publiés aujourd'hui, que résument les courbes ci-joint de luminescence à 120° K et à 14° K concernent les molécules suivantes : acétophénone (A) naphtylphénylcétone (NPC), benzoïne (BNE), fluorénone (F),

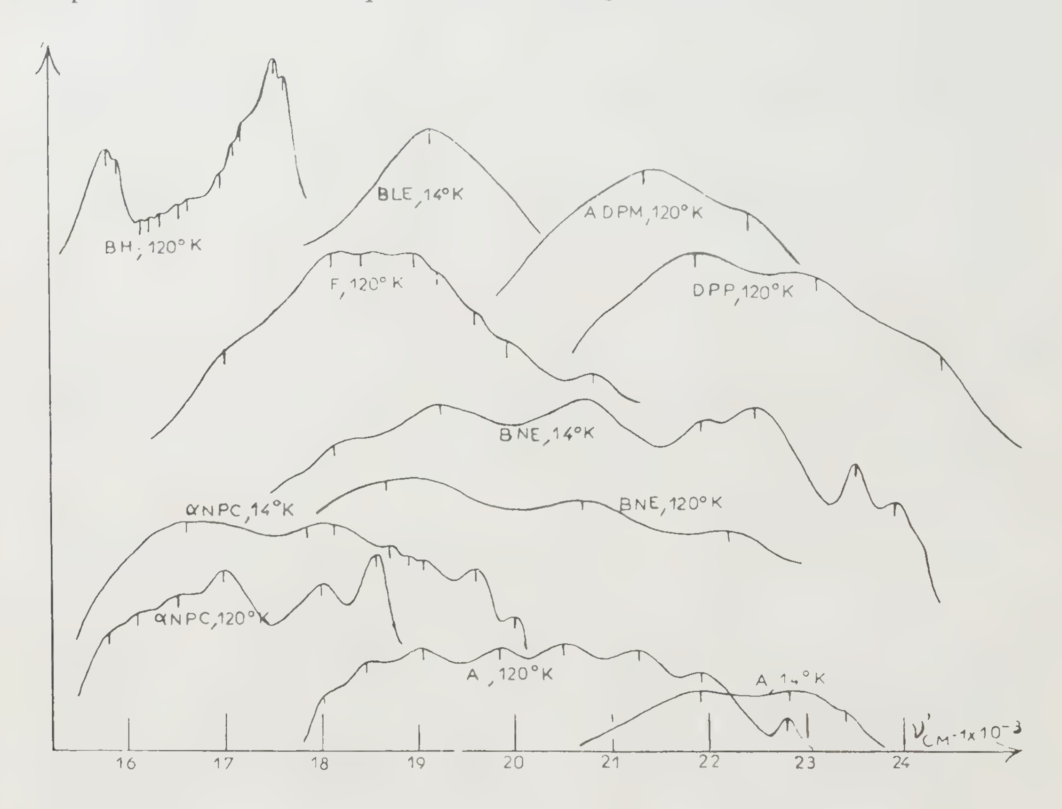
(*) Séance du 12 juillet 1954.

(1) P. Pesteil et M. Barbaron, *Comptes rendus*, 238, 1954, p. 1789.

(2) J. Bielecki et Victor-Henri, *Ber.*, 46, 1913, p. 3633; J. Taboury, *J. Chim. Phys.*, 47, 1950, p. 740, *J. Phys. Rad.*, 15, 1954, p. 419; M. Lestrade, *Thèse*, Poitiers, 1952.

diphénylpropione (DPP), benzile (BLE), anhydride diphénylmalonique (ADPM) et 4-5-benzhydrindone (BH).

Ces substances ne sont pas phosphorescentes à la température ordinaire, mais elles le deviennent lorsqu'on abaisse la température. Cela est dû à ce que la désactivation provenant de l'agitation thermique diminue en



même temps que la température. On assiste aussi, comme dans le cas de la benzophénone, à une variation du spectre qui produit des changements de couleur manifestes lors du refroidissement. Cet effet est particulièrement sensible dans les cas de A, NPC, BNE pour lesquels le déplacement a lieu du rouge au violet, c'est-à-dire en sens inverse de celui de la benzophénone. On voit aussi que, lorsqu'on passe de 120° K à 14° K, la résolution de ces trois spectres n'augmente pas. On note enfin que les premières bandes vers le violet des spectres d'une même substance à deux températures différentes sont séparées de 1500 cm^{-1} environ, mais la largeur des bandes interdit de préciser la vibration qui intervient. Le spectre de F à 120° K semble formé de deux domaines qui sont aussi distants de 1500 cm^{-1} environ. Parmi les spectres des autres substances, seul celui de BH, dont la résolution commence dès 120° K, se résoud en bandes très fines à 14° K. Nous publierons prochainement les résultats du dépouillement qui est en cours.

PHOTOÉLECTRICITÉ. — *Rôle des trappes profondes dans la formation du signal photoélectrique des couches minces de sulfure de cadmium.* Note de (*) M. GÉRARD WLÉRICK, présentée par M. André Danjon.

On peut rendre compte de la formation du signal dans les couches de CdS en admettant l'existence de trappes profondes à forte section de capture. On trouve en première approximation une croissance hyperbolique et l'on indique une approximation meilleure.

En illuminant à 20° C des couches minces photoconductrices de CdS-Cu avec une lumière de longueur d'onde 6 710 Å, j'ai observé, avec F. Pregermain, que les courbes représentant la croissance temporelle du courant montrent fréquemment un point d'inflexion au début de l'illumination ([1]). R. Frerichs et A. Siegert ([2]) ont trouvé un comportement semblable en irradiant un cristal de CdS par des rayons γ à 84° K. Ces résultats peuvent s'interpréter à l'aide du modèle généralement admis pour expliquer la luminescence de CdS ([3]), ([4]). Dans une Note récente ([5]), dont je reprends toutes les notations, j'ai utilisé ce modèle. La figure 1 représente le schéma énergétique correspondant : dans la partie inférieure de la bande interdite sont situés des niveaux donneurs dus à Cu et dans la partie supérieure se trouvent des trappes dont la section de capture pour un électron est beaucoup plus grande que celle des donneurs ionisés ($b \gg c$).

Malgré la simplicité de ce modèle, on ne peut obtenir la loi temporelle du courant qu'en résolvant graphiquement un système de trois équations différentielles non linéaires. Je vais montrer cependant que, pour $\lambda > 5\,100$ Å, on peut se ramener à *une* équation intégrable, dans le cas le plus typique où la température est assez basse ou bien l'intensité de l'illumination assez forte (domaine III) pour que les transitions thermiques soient négligeables. En posant $dn/dt = n'$, l'équation temporelle des électrons libres s'écrit :

$$n' + cn(N_a + n_t) + bn(N_t - n_t) - f = 0. \qquad (1)$$

En supposant, comme dans ([5]), $b \gg c$ et $bN_t \gg cN_a$, on peut, au début de la croissance du signal, négliger le deuxième terme de l'équation et admettre, en première approximation, que les électrons libérés par la lumière dans la bande de conduction sont, au fur et à mesure de leur libération, captés par les trappes

(*) Séance du 12 juillet 1954.

([1]) *J. Phys. Rad.*, **15**, 1954 (à paraître).

([2]) *Phys. Rev.*, **75**, 1949, p. 1875.

([3]) M. SCHÖN, *Z. Naturforsch*, **6a**, 1951, p. 251-255.

([4]) F. KRÖGER, H. VINK et J. BOOMGAARD, *Z. Physik Chem*, **203**, 1954, p. 1-72.

([5]) *Comptes rendus*, **238**, 1954, p. 2514.

jusqu'à ce que celles-ci soient *complètement* remplies. On a alors

$$n_t = ft \qquad \left(0 \leqq t \leqq t_0 = \frac{N_t}{f}\right)$$

et l'équation (1) devient

(2) $$n' + 2p^2(t_0 - t)\,n = f, \qquad \text{avec} \quad 2p^2 = bf.$$

Première solution. — Je suppose n' négligeable. Ceci n'est valable ni tout au début, ni à la fin du remplissage des trappes, mais peut être valable dans la

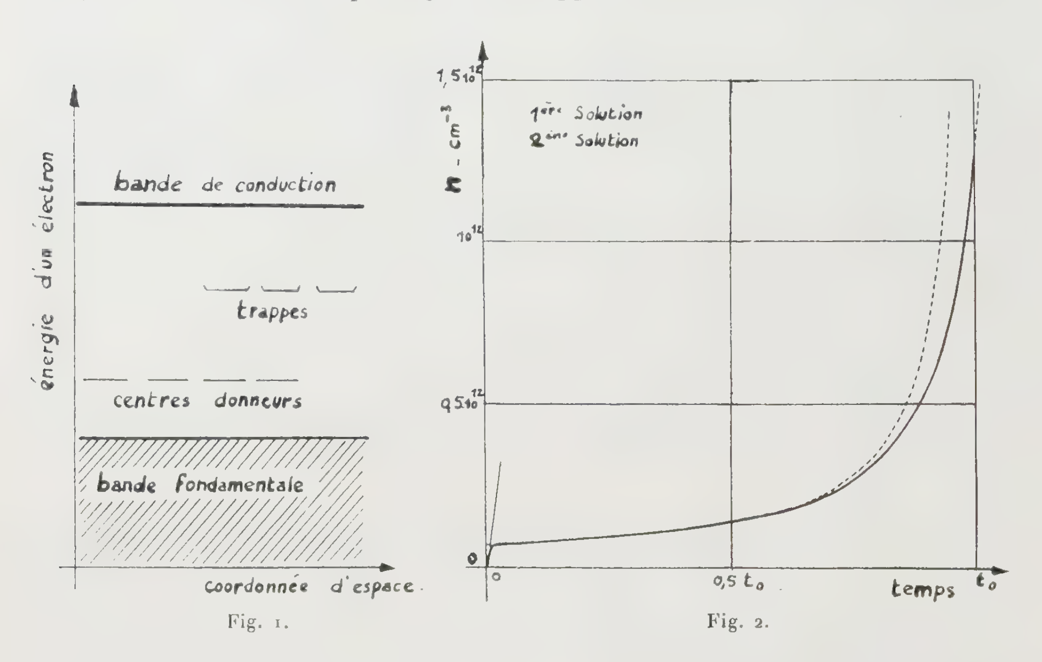


Fig. 1. Fig. 2.

période intermédiaire. J'obtiens alors une *croissance hyperbolique* de n (*fig.* 2)

(3) $$2p^2(t_0 - t)\,n = f \qquad (t < t_0).$$

Deuxième solution. — J'intègre l'équation (2)

(4) $$n = \frac{\sqrt{\pi}}{2}\,\frac{f}{p}\,e^{p^2(t_0-t)^2}\{\operatorname{erf}(pt_0) - \operatorname{erf}[p(t_0 - t)]\},$$

avec

$$\operatorname{erf}(x) = \int_0^x e^{-u^2}\,du \qquad \text{et} \qquad 0 \leqq t \leqq t_0.$$

On trouve dans les tables (⁶) la valeur de erf (x) jusqu'à $x = 10$. Ceci restreint beaucoup le choix des exemples numériques qui correspondraient plutôt à $x \sim 1000$. Je choisis ici : $c = 10^{-14}\ \text{cm}^3\,s^{-1}$; $b = 10^{-10}\ \text{cm}^3\,s^{-1}$; $N_a = 10^{14}\ \text{cm}^{-3}$; $N_t = \sqrt{2}\,.\,10^{13}\ \text{cm}^{-3}$; $f = 10^{14}\ \text{cm}^{-3}\,s^{-1}$;

---

[6] *Tables of Probability Functions*, New-York, 1942.

d'où $t_0 = \sqrt{2}/10$ s et $pt_0 = 10$. La variation de n est représentée sur la figure 2. On voit que la courbe se décompose en trois parties : une phase initiale linéaire; une phase intermédiaire à croissance lente, assimilable à l'hyperbole de la première solution; une phase finale à croissance rapide. La durée Δt_i de la phase initiale est très petite : $\Delta t_i \sim (1/bN_t)$. Lorsque Δt_i est beaucoup plus court que la constante de temps des appareils utilisés, on ne voit pas expérimentalement le premier changement de courbure et l'on observe seulement le point d'inflexion correspondant à $t = t_0$. Avec les valeurs choisies, on trouve :

$$(n)_{t\;\Delta t_i} = 7.10^{10}\ \text{cm}^{-3}; \qquad n_{\text{équilibre}} = 8,5.10^{13}\ \text{cm}^{-3}.$$

Ainsi le « palier » de la phase intermédiaire correspond à des valeurs de n environ 10^3 fois plus petites que les valeurs d'équilibre.

Conclusion. — On peut décrire par une formule unique la période de croissance du courant correspondant au remplissage des trappes. On peut de plus, connaissant f, tirer N_t et b des résultats expérimentaux.

PHYSIQUE NUCLÉAIRE. — *Sur le spectre d'électrons de conversion émis par* $^{241}Am \xrightarrow{\alpha} {}^{237}Np$. Note de MM. **John Milsted**, **Salomon Rosenblum** et **Manuel Valadares**, présentée par M. Francis Perrin.

On donne les valeurs numériques correspondant au spectre d'électrons de conversion intéressant le schéma de niveaux du $^{237}Np^{\star}$.

Une discussion plus détaillée sera donnée dans une publication ultérieure.

L'étude du spectre α de ^{241}Am permet l'établissement direct du schéma de niveaux du $^{237}Np^{\star}$. Nous avons pu reprendre cette étude grâce à des sources d'Am émettant $10^4 - 10^5$ α/sec préparées à Harwell.

L'américium était formé par désintégration β de ^{241}Pu dans une préparation de plutonium chimiquement pur. Du fait que le ^{241}Pu était le seul isotope de plutonium présent qui soit émetteur β, ^{241}Am formé était isotopiquement pur. Il a été séparé du plutonium et purifié par des méthodes d'échange d'ions et précipitation, semblables à celles déjà décrites par l'un de nous ([1]).

Les sources étaient préparées par sublimation à la température de 2000° C de l'oxyde déposé préalablement sur un filament de tantale et condensé sur un disque froid de platine poli dans un vide élevé. La surface du dépôt était limitée par une fente placée sur le disque de platine ([2]).

Le spectre α de ^{241}Am étant très complexe ([3]) nous avons jugé utile de réexaminer le spectre magnétique des électrons de conversion; les résultats expérimentaux dus à cette dernière méthode étant plus précis, ils devraient en plus permettre de contrôler les termes correctifs de la formule de Bohr Mottelson

---

([1]) J. Milsted, *A. E. R. E.*, C/R 1102.

([2]) Cet appareillage a déjà été décrit dans *A. E. R. E.*, C/R 1379, J. Milsted.

([3]) F. Asaro, *Thèse*, Université de Californie, 1953.

pour les espacements des premiers niveaux de rotation ([4]). Certains de nos résultats étant nouveaux ([5]) à ([16]), nous donnons dès maintenant la partie de faible énergie du spectre correspondant aux cinq premiers niveaux bien établis par l'étude de la structure fine ([17]).

TABLEAU I.

I.	HR.	Énergie.	I.	HR.	Énergie.
t. f.	337,7	9,93	m	630,9	33,87
m.	350,8	10,70	t. F.	661,7	37,15
m.	364,8	11,56	t. F.	669,7	38,02
t. f.	374,8	12,20	m	678,5	38,99
f (large double).	386,7	12,98	t. F.	705,0	41,97
m.	400,2	13,89	f	707,5	42,27
f.	412,5	14,75	f	714,2	43,03
m.	423,3	15,52	f	770,6	49,78
f.	440,5	16,78	f	773,2	50,10
t. f.	(452,3)?	–	f	779,4	50,87
m.	489,7	20,66	t. F.	803,2	53,88
F.	492,7	20,92	t. F.	806,3	54,28
F.	502,9	21,77	F.	813,3	55,18
f.	509,9	22,37	f	817,7	55,74
m.	538,5	24,89	F.	836,6	58,22
F.	548,2	25,77	m	844,5	59,26
F.	565,8	27,41	f	972,7	77,33
m.	569,3	27,74	f	999,5	81,35
m.	579,0	28,66	t. f.	1077	93,44
m.	608,9	31,62	t. f.	1083	94,40
m (large).	623,7	33,13			

I, Intensité; HR, Oe × cm; Énergie (keV).

([4]) AAGE BOHR, *Thèse*, Copenhague, 1954, p. 20 et suiv.

([5]) C. A. PROHASKA, *Thèse*, Université de Californie, 1951.

([6]) G. D. O'KELLEY, *Thèse*, Université de Californie, 1951.

([7]) C. I. BROWNE et I. PERLMAN, *Phys. Rev.*, **85**, 1952, p. 758.

([8]) J. K. BELING, J. O. NEWTON et B. ROSE, *Phys. Rev.*, **86**, 1952, p. 797.

([9]) C. D. DUNLAVEY et G. T. SEABORG, *Phys. Rev.*, **87**, 1952, p. 165.

([10]) F. ASARO, F. L. REYNOLDS and I. PERLMAN, *Phys. Rev.*, **87**, 1952, p. 277.

([11]) J. K. BELING, J. O. NEWTON et B. ROSE, *Phys. Rev.*, **87**, 1952, p. 670.

([12]) M. S. FREEDMAN, F. WAGNER, Jr et D. W. ENGELKEMEIR, *Phys. Rev.*, **88**, 1952, p. 1155.

([13]) C. I. BROWNE, *Thèse*, Université de Californie, 1952.

([14]) R. W. HOFF, *Thèse*, Université de Californie, 1953.

([15]) F. ASARO et I. PERLMAN, *Phys. Rev.*, **93**, 1954, p. 1423.

([16]) F. WAGNER, Jr., M. S. FREEDMAN, D. W. ENGELKEMEIR et J. R. HUIZENGA, *Phys. Rev.*, **89**, 1953, p. 502.

([17]) Un groupe annoncé à un intervalle de 11 keV devant α_0 était dû, en effet à une erreur expérimentale, comme déjà indiqué par Asaro ([14]), ([15]) et en accord avec nos mesures à Bellevue sur la structure fine α.

Connaissant, par l'étude du spectre α, les cinq premiers niveaux du $^{237}Np^{*}$, on a pu classer la plupart des raies de conversion de la façon indiquée dans le tableau II.

TABLEAU II.

f.	77,33 + 21,59 (L_{II})	98,92
f.	81,35 + 17,61 (L_{III})	98,96
t. f.	93,44 + 5,36 (M_{II})	98,80
t. f.	94,40 + 4,43 (M_{III})	98,83
	Moyenne	98,88
t. F.	37,15 + 22,41 (L_{I})	59,56
t. F.	38,02 + 21,59 (L_{II})	59,61
t. F.	41,97 + 17,61 (L_{III})	59,58
t. F.	53,88 + 5,74 (M_{I})	59,62
t. F.	54,28 + 5,36 (M_{II})	59,64
F.	55,18 + 4,43 (M_{III})	59,61
f.	55,74 + 3,85 (M_{IV})	59,59
F.	58,22 + 1,50 (N_{I})	59,72
m.	59,26 + 0,35 (O_{I})	59,61
	Moyenne	59,62
m.	33,13 + 22,41 (L_{I})	55,54
m.	33,87 + 21,59 (L_{II})	55,46
f.	49,78 + 5,74 (M_{I})	55,52
f.	50,10 + 5,36 (M_{II})	55,46
f.	50,87 + 4,43 (M_{III})	55,30
	Moyenne	55,46

L_{III} et N_{I} cachées par des raies t. F.

F.	20,92 + 22,41 (L_{I})	43,33
F.	21,17 + 21,59 (L_{II})	43,36
F.	25,77 + 17,61 (L_{III})	43,38
f.	43,03 + 0,35 (O_{I})	43,38
	Moyenne	43,36
	M_{I} et N_{I} cachées par des raies t. F.	
m.	10,70 + 22,41 (L_{I})	33,11
m.	11,56 + 21,59 (L_{II})	33,15
m.	15,52 + 17,61 (L_{III})	33,13
F.	27,41 + 5,74 (M_{I})	33,15
m.	27,74 + 5,36 (M_{II})	33,10
m.	28,66 + 4,43 (M_{III})	33,09
m.	31,62 + 1,50 (N_{I})	33,12
	Moyenne	33,12
m.	20,66 + 5,74 (M_{I})	26,40
m.	24,89 + 1,50 (N_{I})	26,39
	Moyenne	26,39

CHIMIE PHYSIQUE. — *Analyse du mécanisme de la formation de cristaux mixtes par étude cryoscopique en milieu sel fondu* $[SO_4Na_2]$ (*sulfates et halogénures alcalins*). Note (*) de M. **Georges Petit**, présentée par M. Eugène Darmois.

Ce travail a eu pour but d'élucider le mécanisme de la formation de cristaux mixtes par application de la technique cryoscopique qui, dans ce cas, donne le rapport des concentrations du soluté dans le cristal et le liquide, calculé à partir de l'abaissement du point de fusion (¹).

Nous avons utilisé comme solvant le sulfate de sodium (F 1158° abs.) qui jouit de la remarquable propriété de donner de tels cristaux avec la plupart des

(*) Séance du 5 juillet 1954.

(¹) Van't Hoff : *voir* Pascal, *Cours de chimie générale*, Masson, Paris.

sels qu'il dissout; fait déjà signalé par Le Chatelier [2] et Calcagni [3] pour les sulfates alcalinoterreux.

Nous avons pensé qu'il serait intéressant de préciser ces résultats et de les relier par une étude systématique aux paramètres fondamentaux des ions dissous. Dans ce premier travail nous n'avons étudié que des sels apportant une seule particule étrangère au solvant, c'est-à-dire les sulfates alcalins et alcalinoterreux d'une part, les halogénures alcalins d'autre part.

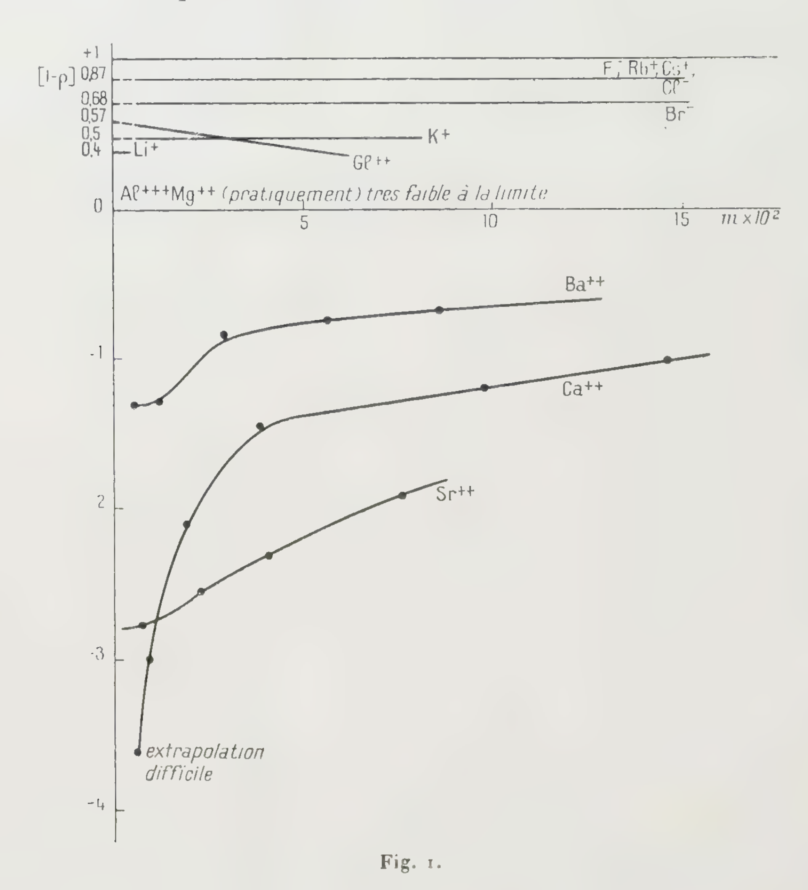


Fig. 1.

Les résultats ont été représentés en portant en abscisses la molarité et en ordonnées la valeur du rapport $(1/K)(\theta/m) = (1-\rho)$ reliant en *solution très diluée* ρ à θ, où θ est la dépression thermique, K la constante cryoscopique, m la molarité, ρ le rapport des concentrations du soluté dans le cristal et le liquide ($\rho = C_{crist}/C_{liq}$).

Les résultats, représentés sur la figure 1, appellent les remarques suivantes :

1° Les ions alcalins et halogénés donnent *pratiquement* des horizontales

(2) *Comptes rendus* **123**, 1896, p. 746.

(3) *Atti Accad. lincei*, 1912, p. 1940.

pour ces faibles molarités, traduisant ainsi une coupure totale du sel dissous et l'idéalité des solutions en présence.

La non-horizontalité s'explique, chez les alcalinoterreux par exemple, par un regroupement créant des molécules entières à ρ différent de celui des ions.

Le mécanisme de cristallisation joue ainsi le rôle d'observateur de la nature des particules du soluté et des variations de leurs concentrations relatives en fonction des variations de la concentration globale en molécules initiales.

2° La valeur $(1-\rho)_{m=0}$ de $(1-\rho)$ quand m tend vers zéro, nous révèle la tendance à l'intégration dans le cristal des ions provenant d'une dissociation totale, à l'exclusion de l'effet perturbateur dû aux molécules entières. Elle est donc reliable aux paramètres ioniques fondamentaux.

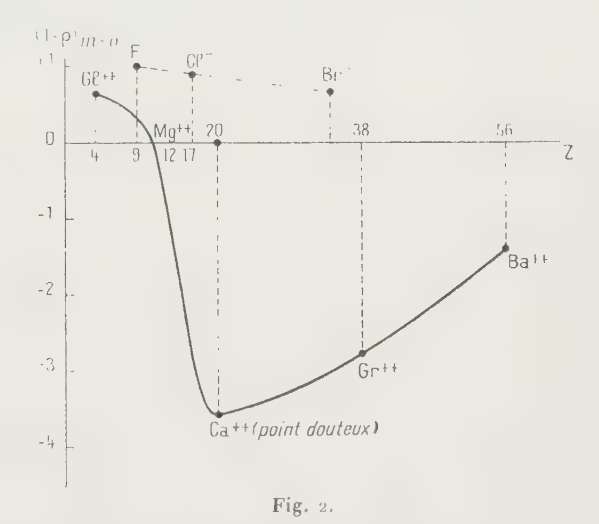


Fig. 2.

Nous avions eu l'occasion (4) de conclure d'après les résultats alors connus sur les alcalinoterreux en particulier, que l'intégrabilité dans le cristal devait être fonction de la densité électronique σ, mais à la lumière de plus récents résultats obtenus avec le glucinium et le magnésium, nous avons pour les métaux de la seconde colonne, représenté les résultats en portant en abscisses le numéro atomique et en ordonnées la valeur de $(1-\rho)_{m=0}$ (*fig.* 2).

L'allure de la courbe révèle deux facteurs antagonistes, l'un augmentant l'intégrabilité en fonction de l'augmentation du numéro atomique, l'autre le diminuant en fonction de ce même facteur, c'est-à-dire en fonction de l'électropositivité et du rayon atomique croissant.

En résumé, il semble que l'analyse thermique fine soit susceptible de donner d'intéressants résultats dans l'étude du mécanisme de cristallisation, dans le cas de la formation de cristaux mixtes.

---

(4) G. Petit, *colloque des hautes températures*, mai 1954.

Nous remarquerons enfin que les résultats cryoscopiques concordants donnés par le fluorure de sodium, les sulfates de rubidium et de cæsium, donnent pour SO_4Na_2 fondu une constante cryoscopique égale à 72 et une chaleur de fusion égale à 5240 cal/mol.

CHIMIE PHYSIQUE. — *Application de la loi de Beer aux suspensions colloïdales.* Note de M. **Raymond Amiot** et Mlle **Luce Blondeau**, transmise par M. Eugène Darmois.

Le coefficient d'extinction relatif aux suspensions colloïdales diminue lorsque la concentration augmente. En faisant intervenir le rayonnement secondaire diffusé par les particules, on établit que ce coefficient, pour une valeur donnée de l'épaisseur traversée, doit être une fonction linéaire décroissante de la concentration. Les résultats obtenus avec des suspensions aqueuses de gomme gutte, de colophane, et un hydrasol de sulfure d'arsenic sont conformes à la théorie proposée.

L'absorption de la lumière par une suspension fortement concentrée n'obéit pas en général à la loi de Beer. Le coefficient d'extinction diminue lorsque la concentration augmente. Nous avons cherché à interpréter ce phénomène en faisant intervenir le rayonnement secondaire diffusé par les particules.

Désignons par I l'intensité d'un faisceau parallèle et monochromatique tombant normalement sur une tranche liquide d'épaisseur dx, par $I + dI$ l'intensité à la sortie de la tranche. La variation dI de l'intensité, évaluée dans la direction L du faisceau incident, est due :

1° à l'absorption d'une partie de l'énergie incidente et à la diffusion d'une autre partie de cette énergie par les particules de la tranche (la diffusion étant seulement envisagée dans des directions autres que L);

2° à la diffusion d'un rayonnement secondaire par les particules de la tranche. Celles-ci reçoivent en effet non seulement la portion du faisceau qui n'a pas été éliminée dans les couches antérieures par absorption ou diffusion primaire mais les radiations diffusées dans tous les azimuts par l'ensemble des particules de la suspension tout entière. Les particules de la tranche diffusent elles-mêmes le rayonnement ainsi reçu dans toutes les directions et en particulier dans la direction L.

L'expression de dI devra donc comporter deux termes, l'un négatif attribuable au premier phénomène, l'autre dI positif attribuable au second,

$$dI = dI_1 + dI_2. \tag{1}$$

La loi de Beer-Lambert, qui ne tient pas compte de la diffusion secondaire, fournit pour une suspension de concentration c,

$$dI_1 = -Ikc\,dx. \tag{2}$$

Pour calculer dI_2, admettons que l'intensité i' du rayonnement diffusé reçu par la tranche, soit proportionnelle :

1° à l'intensité I déjà définie ;

2° au carré du volume moyen v de chaque particule ;

3° au nombre total des particules présentes, c'est-à-dire, si l'on opère toujours avec le même volume de liquide, au nombre n de particules contenues dans l'unité de volume. A un facteur constant près, nous aurons

$$i' = \mathrm{I}\, n v^2.$$

L'intensité $d\mathrm{I}_2$ du rayonnement secondaire diffusé par la tranche d'épaisseur dx, dans la direction L sera, d'après les hypothèses précédentes, proportionnelle au produit :

$$i' n v^2\, dx = \mathrm{I}\, n^2 v^4\, dx.$$

Si le volume v de chaque particule ne varie pas avec la concentration, nous pourrons écrire (n étant proportionnel à c)

$$(3) \qquad d\mathrm{I}^2 = k' \mathrm{I} c^2\, dx,$$

k' désignant un coefficient qui dépend de la nature de la suspension et des conditions de la diffusion.

Les relations (1), (2) et (3) donnent

$$\frac{d\mathrm{I}}{\mathrm{I}} = (-kc + k'c^2)\, dx.$$

La densité optique est donc

$$d = (kc - k'c^2)x,$$

qu'on peut écrire

$$d = k\left(1 - \frac{k'}{k}c\right)cx.$$

Ainsi le quotient d/cx au lieu d'être constant pour une valeur donnée de l'épaisseur traversée est une fonction linéaire décroissante de la concentration.

Nous avons trouvé qu'une telle loi se vérifiait pour des suspensions aqueuses de gomme gutte, de colophane et des hydrosols de sulfure d'arsenic. Voici par exemple quelques résultats dans ce dernier cas. L'épaisseur constante est 5 mm, la longueur d'onde 5 000 Å, la concentration est exprimée en grammes par litre.

c.	d.	$\frac{d}{cx}$.	k'.
1,625	0,70	0,862	–
3,25	1,38	0,849	0,0280
6,50	2,50	0,769	0,0268
9,75	3,30	0,676	0,0270
13,00	3,82	0,588	0,0269

La constante de k' justifie l'allure parabolique de la variation de la densité. Le coefficient d'extinction aux faibles concentrations est

$$k = 0,94 \text{ C. G. S.}$$

et la loi de Beer se vérifie. Mais dès que la concentration atteint 2 g/l il faut considérer que ce coefficient est une fonction linéaire de la concentration

$$K = 0,94 - 0,027\,c,$$

en accord avec la théorie proposée.

ÉLECTROCHIMIE. — *Sur une nouvelle conception du rôle joué par la solvatation des ions dans le phénomène d'Hittorf.* Note (*) de M. **Luc-Henry Collet**, transmise par M. Eugène Darmois.

Dans une précédente Note [1], nous avons montré que l'hypothèse de l'existence d'un flux d'hydratation oblige à considérer un reflux hydrodynamique, tel qu'à l'équilibre la solution garde un volume constant et dont l'effet important est de modifier les nombres de transport des ions : leurs mobilités expérimentales, dans les conditions mêmes de l'électrolyse, doivent être considérées comme étant la somme des mobilités absolues, qu'ils auraient dans un milieu immobile, et de la vitesse d'entraînement, qui est celle du reflux hydrodynamique.

C'est ce reflux que la théorie classique ignore et, dans le calcul habituel [2], on ajoute simplement aux pertes par électrolyse, l'eau d'hydratation transportée par les ions; or, il est bien certain que ce schéma n'est pas compatible avec un régime permanent. C'est influencé par cette façon de voir, que nous avions essayé d'améliorer notre premier calcul. Mais, les remarques précédentes nous prouvent que la théorie classique est incorrecte et qu'il convient maintenant de l'abandonner.

Le plus simple raisonnement consiste à étudier successivement les déplacements réels de l'électrolyte et ceux du solvant. Pour l'électrolyte, l'ingénieux mécanisme imaginé par Hittorf semble toujours valable puisqu'il rend compte de l'expérience : s'il pénètre N_+ cations dans le compartiment cathodique, ils y seront électrolysés et si, dans le même temps, il en sort N_- anions, les cations, en même nombre, laissés pour compte à la cathode, s'y dégageront ; au total, il aura disparu respectivement N_+ et N_- molécules d'électrolyte des compartiments anodique et cathodique.

Les volumes de chaque compartiment étant constants (V_0), on connaît déjà, *sans s'occuper des flux partiels de liquide*, les variations de concentration p_A et p_C aux deux électrodes. Elles s'expriment en fonction des mobilités expérimen-

(*) Séance du 12 juillet 1954.

(1) *Comptes rendus*, 237, 1953, p. 252.

(2) *Voir*, par exemple : Glasstone, *Électrochimie des solutions*, traduction française, 1936, p. 46.

tales $U_\pm$, en remarquant que $N_\pm = \rho i n U_\pm$, i étant le courant électrique et ρ la résistivité de la solution de concentration n; il vient

$$p_C = \frac{\rho n i t}{V_0} U_-,$$

$$p_A = \frac{\rho n i t}{V_0} U_+.$$

La méthode d'Hittorf doit donc donner, *sans aucune correction*, les valeurs des mobilités réelles dans l'électrolyse considérée et on pourrait s'attendre à retrouver ces mêmes valeurs dans l'expérience des surfaces mobiles. En fait, les deux méthodes donnent des résultats très voisins et il faut bien noter qu'elles ne permettent jamais de se placer dans des conditions identiques, la seconde étant certainement la plus complexe.

Il est sans doute surprenant de ne plus voir figurer explicitement l'hydratation des ions dans ces formules, mais en fait, c'est elle qui détermine les mobilités expérimentales. Celles-ci peuvent maintenant être calculées à partir des mobilités absolues $V_\pm$ auxquelles elles sont liées par l'équation de composition des vitesses : $U_\pm E = \mp v_G + V_\pm E$, E étant le champ électrique uniforme et v_G la vitesse de reflux hydrodynamique, qui s'obtient en écrivant qu'à travers une surface S limitant chaque compartiment électrodique, *le flux d'eau total est nul*. Pour le compartiment cathodique par exemple et en supposant un flux d'hydratation $\Phi_+ - \Phi_- = SEv_0 n(V_+ n_+ - V_- n_-)$ dirigé vers la cathode, on aura un reflux $\Phi_0 = S v_G$ tel que $\Phi_0 = \Phi_+ - \Phi_-$, les $n_\pm$ étant les nombres d'hydratation et v_0 le volume moyen occupé par une molécule d'eau; d'où $v_G = v_0 n E(V_+ n_+ - V_- n_-)$. On a donc les relations :

$$U_+ = V_+ - v_0 n(V_+ n_+ - V_- n_-), \qquad U_- = V_- + v_0 n(V_+ n_+ - V_- n_-)$$

et finalement l'expression des variations de concentration dans un volume fini entourant chaque électrode et non perturbé à ses limites :

$$p_C = \frac{\rho n i t}{V_0} [V_- + v_0 n(V_+ n_+ - V_- n_-)],$$

$$p_A = \frac{\rho n i t}{V_0} [V_+ - v_0 n(V_+ n_+ - V_- n_-)].$$

Ce sont nos anciennes formules dans lesquelles on aurait remplacé les mobilités expérimentales par les mobilités absolues.

Cette vue nouvelle sur l'intervention de l'hydratation des ions dans la conduction électrolytique permet également bien d'expliquer l'inversion du phénomène d'Hittorf. Elle nous fait penser que, dans une simple électrolyse, les nombres de transports des ions doivent être considérablement modifiés du fait de leur hydratation.

ÉLECTROCHIMIE. — *Étude de la surtension à courant constant dans le cas d'une diffusion non stationnaire pour un système d'oxydo-réduction.* Note de

M. **Georges Feuillade**, présentée par M. Eugène Darmois.

Dans la présente étude nous exposons une méthode de calcul des coefficients de transfert d'énergie dans le cas de systèmes électrochimiques en évolution. Dans l'hypothèse d'un mécanisme électronique de réduction ou d'oxydation, la théorie combine l'équation de la surtension et les équations de la diffusion et donne des formules permettant de calculer la valeur des coefficients de transfert.

La détermination des coefficients de transfert d'énergie α et β et des énergies d'activation des processus électrochimiques à partir de la courbe de surtension est possible dans tous les cas où le système électrochimique peut atteindre un état stationnaire, soit naturellement, soit par agitation forcée. L'équation de R. Audubert (1), (2) :

$$i = k_1 a_1 e^{\frac{\nu\alpha F V}{RT}} - k_2 a_2 e^{\frac{-\nu\beta F V}{RT}}, \tag{1}$$

où les activités a_1 et a_2 sont considérées comme constantes, permet alors de déterminer simplement les valeurs des coefficients α et β ainsi que celles des énergies d'activation.

Il est cependant des cas où ne peut se réaliser un état stationnaire. Il faut alors adjoindre à l'équation (1), qui reste tout à fait générale, d'autres relations qui tiendront compte de l'évolution chimique du système au cours du temps.

Le but de ce présent travail est d'établir certains résultats à partir de la théorie mathématique connue depuis H. J. S. Sand (3) et Z. Karaoglanoff (4) et dont l'application récente (5), (6) à la théorie de la surtension s'est révélée extrêmement fructueuse.

Nous rappellerons succinctement les formules utilisées dans le cas du mécanisme direct de réduction. Les formules pour l'oxydation s'obtiendraient naturellement en permutant les symboles *ox* et *red*. L'association de l'équation de Fick, avec les conditions initiales et aux limites convenables et de l'équation générale (1) nous conduit à l'expression suivante pour la densité de courant sur une électrode plane qui plonge dans une solution ne contenant initialement que la forme *ox* à la concentration ox_0 :

$$i = k_{ox}\left\{ox_0 - \frac{1,1285\, i\sqrt{t}}{\nu F\sqrt{D_{ox}}}\right\} - k_{red}\left\{\frac{1,1285\, i\sqrt{t}}{\nu F\sqrt{D_{ox}}}\right\},$$

(1) *J. Chim. Phys.*, 21, 1924, p. 351.
(2) *Proc. Far. Soc.*, 1, 1947, p. 72.
(3) *Phil. Mag.*, 1, 1901, p. 45.
(4) *Z. Electrochem.*, 12, 1906, p. 5.
(5) L. Gierst et A. L. Juliard, *J. Phys. Chem.*, 57, 1953, p. 701.
(6) P. Delahay et T. Berzins, *J. Amer. Chem. Soc.*, 75, 1953, p. 2486 et 4205.

k_{ox} et k_{red} étant les constantes de vitesse apparentes respectivement égales à

$$k^0_{ox}\exp\left(\frac{\alpha\nu FV}{RT}\right) \quad \text{et} \quad k^0_{red}\exp\left(\frac{-\beta\nu FV}{RT}\right),$$

D_{ox} et D_{red} les coefficients de diffusion. Cette formule compliquée ne se prêtant pas au calcul, on a envisagé les deux cas suivants :

1° La réduction seule intervient : $k_{red}=0$, d'où la formule

$$V = K - \frac{RT}{\alpha\nu F}\mathrm{Log}_e\left\{1 - \frac{1,1285\, i\sqrt{t}}{\nu F\, ox_0\sqrt{D_{ox}}}\right\},$$

où K est lié au système de référence des potentiels. On peut donc écrire

$$\Delta V = \frac{60}{\alpha\nu}\mathrm{Log}_{10}\left\{1 - \frac{1,1285\, i\sqrt{t}}{\nu F\, ox_0\sqrt{D_{ox}}}\right\}$$

en prenant un potentiel de référence quelconque, le potentiel $V(\tau)$ à un moment déterminé de l'électrolyse par exemple. Dans ces conditions, si l'on porte dans un système de coordonnées la variation du potentiel expérimental ΔV en fonction de

$$\Delta_1 V = 60\,\mathrm{Log}_{10}\left\{1 - \frac{1,1285\, i\sqrt{t}}{\nu F\, ox_0\sqrt{D_{ox}}}\right\},$$

on obtiendra, dans les cas convenables, une droite dont la pente nous donnera $\nu\alpha$. Les courbes $\Delta_1 V = f(t)$ ont été tracées pour

$$\frac{1,1285\, i}{\nu F\, ox_0\sqrt{D_{ox}}} = 0,174.10^4 i, \qquad \text{où} \quad i = 15,\ 18,\ 21,\ 24\ \mathrm{A/cm^2}.$$

De telles valeurs donnent des temps de transition $T = (0,174.10^4 i)^{-2}$ assez grands pour effectuer des mesures précises au potentiomètre. Il est à noter que de telles courbes sont utilisables dans tous les cas à condition d'employer des concentrations et des intensités telles que le paramètre $(1,1285\, i/\nu F\, ox_0\sqrt{D_{ox}})$ prenne les valeurs qui ont justement servi à l'établissement des courbes.

2° Dans le cas où $i \ll k_{ox}\, ox$ et $i \ll k_{red}\, red$ on s'éloigne relativement peu de l'équilibre et l'irréversibilité est due surtout à l'apparition d'un gradient de concentration. Dans ces conditions

$$\Delta V = \frac{RT}{\nu F}\mathrm{Log}_e\left\{\frac{ox_0 - \dfrac{1,1258\, i\sqrt{t}}{\nu F\sqrt{D_{ox}}}}{\dfrac{1,1285\, i\sqrt{t}}{\nu F\sqrt{D_{red}}}}\right\} \quad (7)$$

et en utilisant les mêmes conventions que précédemment :

$$\Delta V = \frac{\Delta_2 V}{\nu} = \frac{60}{\nu}\left\{\mathrm{Log}_{10}\left[1 - \frac{1,1285\, i\sqrt{t}}{\nu F\, ox_0\sqrt{D_{ox}}}\right] - \frac{1}{2}\mathrm{Log}_{10} t\right\}.$$

---

(7) Il est bien entendu qu'à l'équilibre : $\alpha + \beta = 1$.

ce qui permet seulement de retrouver la valence. Ce cas est d'ailleurs peu important car de tels systèmes peuvent être étudiés par la méthode des courbes de surtension ordinaire.

Les deux cas précédents se réfèrent à des processus purement électroniques. Il n'est pas interdit de supposer, ainsi que l'on fait remarquer R. Audubert ([8]) et J. A. V. Butler ([9]), qu'un mécanisme par réduction indirecte faisant intervenir des atomes H, soit possible. Une prochaine étude envisagera cette possibilité.

MÉTALLOGRAPHIE. — *Sur la polygonisation de l'aluminium de différentes puretés.* Note (*) de MM. **Christian de Beaulieu, Jean Talbot** et **Georges Chaudron**, présentée par M. Pierre Chevenard.

Dans une Note précédente ([1]), nous avions indiqué que les cristaux de fer de haute pureté se polygonisaient à basse température après un faible écrouissage. Grâce aux mêmes techniques [taches de Laue focalisées à grande distance ([2]) et micrographies] nous avons étudié la polygonisation de l'aluminium de différents degrés de pureté.

Par la méthode classique de l'écrouissage critique, nous avons préparé des monocristaux d'un aluminium dont le titre conventionnel est très voisin de $99{,}999_5$ et qui a été préparé dans notre laboratoire par la méthode de la zone fondue ([3]). Nous avons préparé ces cristaux de la manière suivante : le lingot d'aluminium est laminé à une température voisine de celle de l'azote liquide et le métal est maintenu à cette température pour éviter la recristallisation qui peut se produire très rapidement dès — 50°. On découpe une éprouvette au voisinage de la température de l'azote liquide, puis on laisse le métal recristalliser à l'ambiante. On obtient alors des grains fins. L'éprouvette subit une traction et un allongement de 2 % et, après un recuit à 630°, on obtient un monocristal. Pour polygoniser les monocristaux ainsi préparés, nous les avons trempés à l'eau à partir de 630°, puis nous les avons recuits à cette même température.

Pour l'aluminium $99{,}999_5$, on observe un début de striation de la tache après un recuit de 6 h à 630°; cette striation est nette après 12 h de recuit. Pour l'aluminium 99,95, la striation est nette après 24 h de recuit (*fig.* 1).

([8]) *J. Chim. phys.*, 39, 1942, p. 92.

([9]) J. A. V. Butler et W. M. Leslie, *Trans. Faraday Soc.*, 32, 1936, p. 989.

(*) Séance du 5 juillet 1954.

([1]) J. Talbot, C. de Beaulieu et G. Chaudron, *Comptes rendus*, 238, 1954, p. 2162.

([2]) P. Guinier et J. Tennevin, *Acta Cryst.*, 1949.

([3]) F. Montariol, R. Reich, Ph. Albert et G. Chaudron, *Comptes rendus*, 238, 1954, p. 815.

Enfin, pour l'aluminium commercial 99,5, il faut attendre 100 h. Si l'on prolonge les recuits, l'aspect de la tache n'évolue pas, le cristal semble atteindre l'état le plus stable.

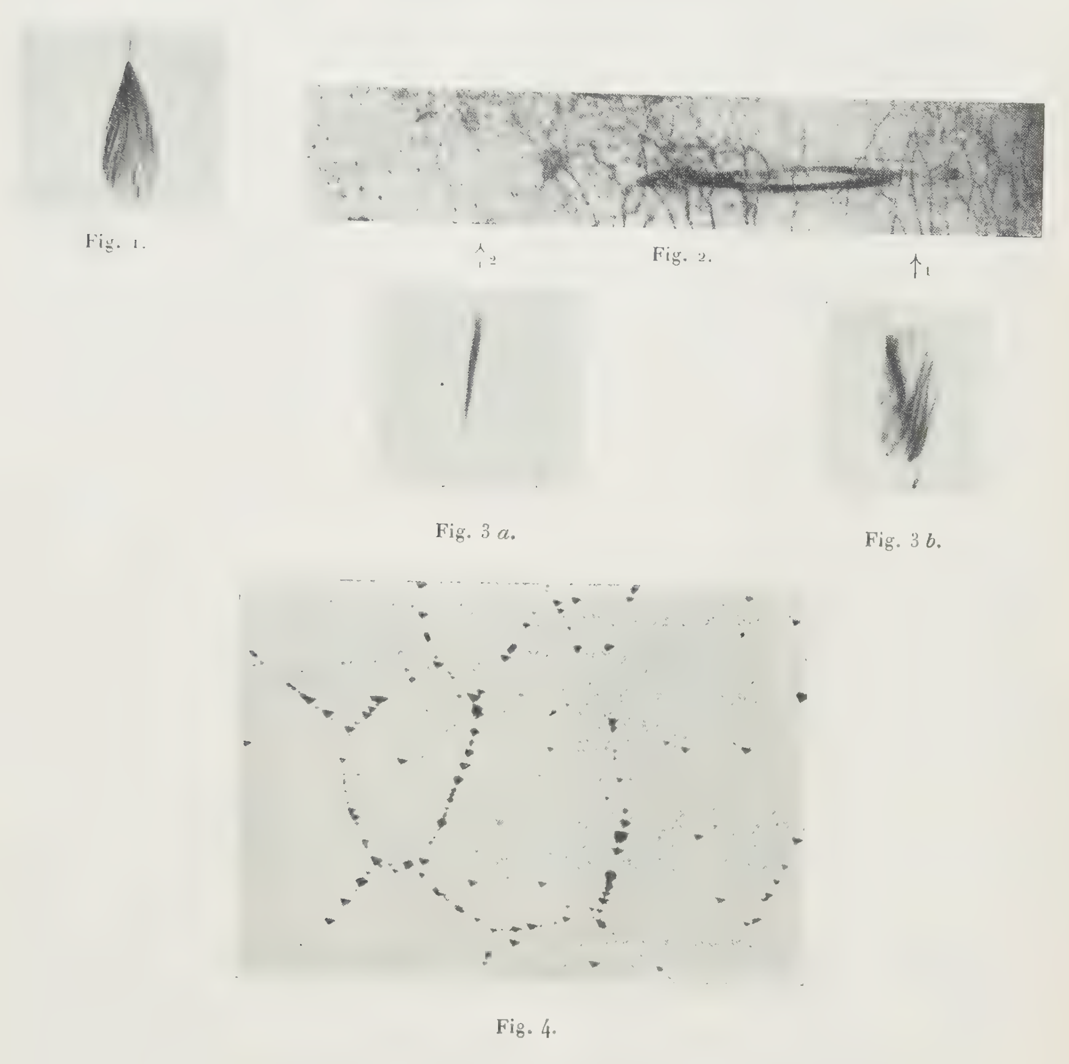


Fig. 1. — Aluminium 99,95, tache (111).

Fig. — 2. Aluminium 99,95, Monocristal polygonisé · 1.

Fig. 3 *a* et 3 *b*. — Taches données par les plans (100) sur deux régions du monocristal.

Fig. 4. — Polygonisation de l'aluminium $99,999_5$. G = 100.

Dans le cas de l'aluminium de très haute pureté, il existe donc un écart d'au moins 600° entre la zone de recristallisation primaire et celle où l'on peut observer la polygonisation, alors que dans le cas de l'aluminium ordinaire ou raffiné, l'écart paraît être dans nos expériences seulement de l'ordre de 200°.

Au cours de ces expériences, nous avons eu l'occasion de constater que la polygonisation de gros grains d'aluminium de différents degrés de pureté pourrait même se produire sans traitement mécanique préalable, et nous indiquons ici les conditions de ces expériences.

Les éprouvettes recristallisées à petits grains après laminage sont écrouies de 2 % par traction; elles sont ensuite placées dans un four à l'ambiante sur une sole parfaitement plane. La température monte lentement à 630°, cette température est maintenue une dizaine de jours dans le cas de l'aluminium 99,95 et seulement deux jours dans le cas de l'aluminium $99{,}999_5$. Le four est ensuite refroidi lentement et l'on observe que les éprouvettes sont toutes polygonisées après ce traitement. La figure 2 montre la macrographie d'un monocristal. Nous avons fait un diagramme de Laue focalisé à grande distance sur la région 1 de l'éprouvette; la figure 3 *b* représente la tache (100) ainsi obtenue. La striation est assez grossière. Sur la région 2 du cristal de la figure 2, qui montre un sous-grain d'assez grandes dimensions, on obtient une tache reproduite sur la figure 3 *a*.

Sur toutes ces éprouvettes polygonisées, nous avons fait l'attaque aux figures de corrosion et nous avons vu les contours intragranulaires caractéristiques trouvés antérieurement par P. Lacombe et L. Beaujard [4]. Il est important de remarquer que dans le cas de l'aluminium $99{,}999_5$, l'attaque est beaucoup plus lente, mais elle donne des résultats analogues (*fig.* 4). La polygonisation apparaît encore, dans ces dernières expériences, comme l'état final le plus stable.

CHIMIE ANALYTIQUE. — *Chromatographie de partage sur papier de sels halogénés.* Note de Mlle **Yvette Servigne**, présentée par M. Louis Hackspill.

On étudie la séparation, l'identification et le dosage, par chromatographie ascendante, à une dimension des chlorates-bromates-iodates, iodates-periodates et chlorites-chlorates en indiquant les valeurs de R_F et les limites de dilution correspondantes.

Nous avons entrepris une étude générale d'analyse microchimique des sels halogénés et voulons dans cette Note, donner nos premiers résultats obtenus, par chromatographie ascendante sur papier, à une dimension.

1° *Mélange chlorates-bromates-iodates alcalins.* — On utilise des gouttes de 0,045 ml, le papier d'Arches 302 et, comme solvant, un mélange d'alcool isopropylique 75 ml + eau 25 ml. La durée d'ascension est 16 h. Le titre des liqueurs utilisées pour faire les mélanges étudiés a été obtenu, pour le chlorate, en dosant sous forme de chlorure d'argent, après réduction par

(4) *Comptes rendus*, **221**, 1945, p. 414.

le formaldéhyde à 80-90°, en milieu nitrate d'argent + acide nitrique de densité 1.2, pour le bromate et l'iodate de potassium, par iodométrie. Chaque solution-mère renferme environ 0,6 % de substance. Les taches sont révélées par vaporisage avec un appareil entièrement construit en verre, d'abord, d'une solution de diphénylamine dans l'acide phosphorique concentré, ce qui fait apparaître celle des bromates et iodates en bleu vert, puis, avec une solution de la même base dans l'acide chlorhydrique concentré, ce qui donne une teinte bleu indigo pour les chlorates.

Le résultat de l'expérience est constant : les chlorates montent le plus haut dans le papier, suivis, dans l'ordre, des bromates et des iodates. Vers 91 μg de substance par goutte, les taches sont ovales mais à contour très net; vers 22 μg, elles apparaissent parfaitement circulaires. Les taches cessent d'être visibles entre 3,0 et 3,6 μg, ce qui correspond à une limite de dilution de pD = 4,2. La limite supérieure est plus difficile à déterminer; en solution saturée, les iodates n'évoluent pas; les chlorates et bromates donnent de longues traînées. Il faut diluer ces solutions saturées 10 fois avec l'eau pour supprimer les traînées et obtenir des taches sinon circulaires, du moins ramassées.

Les mesures de R_F déterminées avec les conditions données plus haut s'établissent ainsi : K ClO_3 : 0,68; K BrO_3 : 0,47-0,49; K IO_3 : 0,20 à 0,21 par moyenne de six mesures.

Lorsque les trois sels sont mélangés, on peut encore déceler 3,5 μg de l'un d'eux en présence de 91 μg des deux autres.

Dans la plupart de nos essais, l'iodate isolé donne deux taches voisines, d'inégale intensité, distinctes, l'une correspondant à R_F : 0,28, l'autre à 0,21; lorsque l'iodate est mélangé avec les deux autres sels, les deux taches fusionnent, avec R_F : 0,23; la tache supérieure a été attribuée à la présence d'une trace de periodate.

Pour les expériences suivantes, nous avons dû faire le contrôle des produits de départ par spectrographie d'absorption infrarouge et utiliser notamment les fréquences propres entre 6 et 15 μ des groupements IO_4, IO_6H_3 et ClO_3.

2° *Étude des periodates et des mélanges periodates-iodates.* — En faisant des essais avec le periodate K IO_4, la révélation avec le réactif ci-dessus a montré que l'on obtenait deux taches avec les mêmes valeurs de R_F, soit 0,28 et 0,21 comme pour les iodates, même quand le produit de départ ne contient pas d'iodate. Il faut sans doute expliquer le fait par une réduction partielle du periodate au contact de la cellulose du papier. Les perchlorates ne subissent pas une semblable réduction. Le paraperiodate de formule $Na_2H_3IO_6$ fournit, de son côté une seule tache avec $R_F = 0,28$.

Il résulte de ces faits que la chromatographie sur papier ne donne pas de conclusion nette lorsqu'il s'agit de rechercher et de doser les periodates à côté des iodates.

3° *Mélange chlorite, chlorate, hypochlorite, chlorure de sodium.* — Les hauteurs d'ascension sont inverses des poids moléculaires des sels. Le chlorate, ajouté intentionnellement ou celui qui provient normalement de la dismutation du chlorite, donne toujours la tache supérieure avec R_F allant de 0,63 à 0,68 (résultats identiques avec le papier Whatman n° 1). Plus bas, nous trouvons une ou deux taches souvent sécantes, développées par le mélange iodure de potassium-amidon, pour les valeurs de R_F allant de 0,50 à 0,55; elles sont dues au chlorite et à l'hypochlorite. La chromatographie à une dimension ne permet pas de les séparer. Plus bas encore et pour R_F : 0,46, on décèle nettement la tache due au chlorure de sodium, soit ajouté, soit formé par décomposition du chlorite ou de l'hypochlorite. Cette tache a été révélée en vaporisant sur le papier une solution de nitrate d'argent à 1 % qui donne naturellement un cercle blanc peu visible de chlorure d'argent. En vaporisant ensuite le papier avec une solution de chromate de potassium à 1 %, la tache de chlorure d'argent se détache nettement en blanc sur fond rouge brique.

CHIMIE MINÉRALE. — *Sur les caractères physicochimiques des carbonitrures de fer*. Note (*) de MM. **Raymond Bridelle** et **André Michel**, présentée par M. Albert Portevin.

Les carbonitrures de fer ont déjà fait l'objet d'un certain nombre de recherches. Jack ([1]) a étudié la structure de quelques-unes de ces phases tandis que Pomey et ses collaborateurs ([2]) à ([6]) ont montré l'influence de la carbonitruration sur les propriétés mécaniques des aciers.

Nous avons préparé et étudié les phases carbonitrurées qui dérivent de tous les nitrures et carbures de fer connus jusqu'à présent, sauf les dérivés du carbure hexagonal Fe_2C ([7]) et ([8]).

(*) Séance du 12 juillet 1954.

([1]) *Proc. Roy. Soc.*, série A, **195**, 1948, p. 34 et 55.

([2]) Pomey, Goutel, Moulin et Coudray, *Comptes rendus*, **230**, 1950, p. 2196.

([3]) Pomey, Goutel, Verugen et Le Roux, *Comptes rendus*, **231**, 1950, p. 148.

([4]) Pomey, Goutel et Coudray, *Comptes rendus*, **230**, 1950, p. 2298.

([5]) Pomey, Coudray et Moulin, *Rev. Métall.*, **48**, 1951, p. 552.

([6]) Pomey, *Rev. Métall.*, **47**, 1950, p. 637 et 727.

([7]) Pichler et Merkel, *Bureau of Mines. Technical Paper*, **718**.

([8]) Hofer, Cohn et Peebles, *J. Amer. Soc.*, **71**, I, 1949, p. 189.

1° Les carbonitrures ε dérivent de Fe_3N par substitution partielle de l'azote par le carbone, le rapport $[C]+[N]/[Fe]$ pouvant varier d'une façon continue de 1/3 à 1/2. Ils sont préparés par action de l'ammoniac à 450-500° sur la cémentite ou le carbure de Hägg et sont caractérisés par un assemblage hexagonal des atomes de fer; les paramètres varient dans de larges mesures : a de 2,693 à 2,762 Å et c de 4,370 à 4,414 Å. Ces phases sont ferromagnétiques et leur point de Curie se situe entre — 90 et 388°. Stables jusqu'à 450°, elles évoluent entre 450 et 600° en libérant progressivement de l'azote puis se détruisent au delà de 600° en donnant de la cémentite, une phase carbonitrurée γ′ et du fer α.

2° Les carbonitrures γ′ dérivent de Fe_4N par substitution de l'azote par le carbone et le rapport $([C]+[N]/[Fe])$ est voisin de 1/4; ils se forment lors de la destruction des phases carbonitrurées hexagonales et sont caractérisés par un arrangement cubique à faces centrées des atomes de fer, leur paramètre variant de 3,787 à 3,790 Å. Ferromagnétiques, ils présentent un point de Curie variant entre 470 et 492°. Ces phases évoluent par chauffage, vers 600° en donnant du fer α avec mise en liberté d'azote et rejet de cémentite.

3° Les carbonitrures ζ dérivent de Fe_2N dont ils présentent l'arrangement orthorhombique à bases centrées : le rapport $([C]+[N])/[Fe]$ est égal à 1/2. Ils sont obtenus par carburation à 450° par CO des phases nitrurées hexagonales à la limite d'insertion (proche de Fe_2N). Les paramètres limites observés sont $a_1 = 2,757$ Å, $b_1 = 4,825$ Å, $c_1 = 4,405$ Å et $a_2 = 2,746$, Å, $b_2 = 4,842$ Å et $c_2 = 4,370$ Å. Ces phases sont ferromagnétiques à température ambiante et leur point de Curie se situe entre 288 et 350°. Leur évolution thermique conduit au carbure de Hägg.

4° Les carbonitrures dérivant du carbure de Hägg présentent la structure orthorhombique de ce carbure et s'obtiennent par carbonitruration à 550° de fer ou de l'un de ses oxydes. Le point de Curie (250-266°) est abaissé par la substitution partielle du carbone par l'azote. Ces phases sont plus stables que le carbure de Hägg; en effet, elles n'évoluent que vers 650° en donnant des cémentites elles-mêmes stabilisées.

5° Les carbonitrures dérivant de la cémentite ont même structure que la cémentite pure et se forment lors de la carburation par CO des nitrures de fer à 550-600°; leur point de Curie compris entre 203 et 227° se situe soit au delà soit en deçà de la zone où se trouve celui de la cémentite pure. Beaucoup plus stables que la cémentite pure, ces phases n'évoluent par chauffage qu'à des températures de l'ordre de 850-900°.

Ces différentes phases carbonitrurées doivent se former lors de la carbonitruration des aciers.

CHIMIE INDUSTRIELLE. — *Sur l'hydroréactivité des cokes.* Note (*)
de MM. **Henri Guérin** et **Michel Moutach**, présentée par M. Paul Lebeau.

Mise au point d'un essai d'hydroréactivité dans lequel un courant de vapeur de débit régulier et continu est obtenu par passage de celle-ci à travers un capillaire aux extrémités duquel règnent des pressions constantes. Les courbes de la vitesse spécifique de gazéification de divers cokes, en fonction de leur degré d'usure confirment l'importance des variations que peuvent subir les réactivités des cokes au fur et à mesure de leur gazéification et la nécessité d'abandonner les déterminations de réactivités initiales, comme critère de comparaison des réactivités.

Désirant déterminer l'hydroréactivité de divers cokes par passage d'un courant de vapeur sur un échantillon maintenu à une certaine température et analyse des gaz résultants, nous avons pensé réaliser le débit constant de vapeur d'eau qui était nécessaire en utilisant l'appareil décrit précédemment dans un but comparable à propos de la sulforéactivité ([1]). Une série d'essais à blanc nous a effectivement démontré que, par un réglage convenable des températues du four de vaporisation (F_1) et du four laboratoire (F_2), de la pression d'azote au-dessus de l'eau contenue dans le ballon réservoir (R) et du débit d'azote qui entraîne la vapeur, on obtenait très facilement des débits de vapeur de 0,2 à 20 g/h dont les variations étaient inférieures à 2 %.

Cette méthode, basée sur l'écoulement de vapeur d'eau à travers un capillaire aux extrémités duquel règnent des pressions constantes, s'avère donc suffisamment précise et paraît plus simple et plus souple que la plupart des autres procédés proposés jusqu'ici dans le même but.

Des essais préliminaires, confirmant les résultats de nos recherches sur la carboxyréactivité ([2]), nous ayant démontré la nécessité de suivre la variation de l'hydroréactivité en fonction du degré d'usure du coke, nous avons choisi les conditions opératoires de nos essais de telle sorte que, d'une part, les analyses des gaz puissent être opérées avec une précision suffisante *durant toute la durée de l'essai* et notamment à la fin de celui-ci alors que les teneurs des gaz résultants de la réaction diminuent considérablement et que, d'autre part, les erreurs inhérentes aux effets de diffusion soient minima. En voici l'essentiel : Un mélange homogène d'azote (13,2 l/h) et de vapeur d'eau (5 g/*h*) passant sur 10 cm^3 de coke (environ 6 g) granulé 20-40 et maintenu à 1000°, on prélève à intervalles réguliers, pour analyses, un échantillon des gaz sortants, préalablement privé d'eau par passage sur une colonne de ponce phosphorique tandis que le volume total de gaz est mesuré à l'aide d'un compteur.

(*) Séance du 12 juillet 1954.

([1]) H. Guérin et J. Adam-Gironne, *Comptes rendus*, 237, 1953, p. 1241.

([2]) H. Guérin et L. Hosti, *Comptes rendus*, 235, 1952, p. 1400.

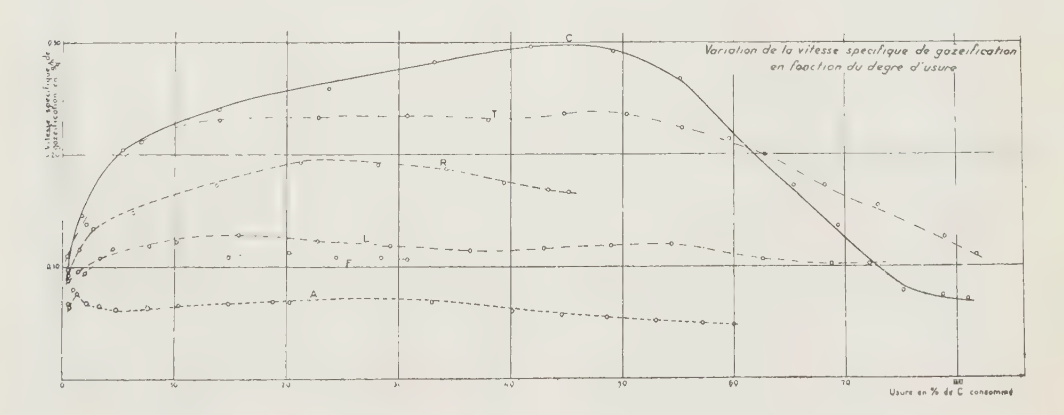
Étant donné qu'à la réaction

$$\text{(I)} \qquad C + OH_2 = CO + H_2$$

à laquelle donne essentiellement lieu l'action de la vapeur d'eau sur le coke se superposent diverses réactions secondaires : réaction du gaz à l'eau

$$\text{(II)} \qquad CO + OH_2 \rightleftharpoons CO_2 + H_2$$

que catalyserait le combustible, formation de méthane, dont nous avons effectivement constaté la présence, etc, il est plus délicat de définir l'hydroréactivité que la carboxyréactivité. Sans insister sur cette question, liée au mécanisme de cette réaction, que nous nous proposons d'étudier par ailleurs, nous avons voulu déduire de nos déterminations deux grandeurs susceptibles, à notre avis, de rendre compte de l'aptitude réactionnelle des cokes vis-à-vis de la vapeur d'eau : d'une part, la vitesse de gazéification exprimée en grammes de carbone gazéifié par heure dans les conditions opératoires choisies, d'autre part, le pourcentage d'eau décomposée à chaque instant. L'essai étant poursuivi jusqu'à une usure très poussée du coke, il apparaissait toutefois plus logique de considérer non pas les grandeurs précédentes correspondant à l'ensemble de la prise d'essai, dont nous faisions volontairement varier le poids, mais celles relatives à 1 g du coke, c'est-à-dire la *vitesse spécifique de gazéification* et le *taux spécifique de décomposition de vapeur*. L'examen des six cokes dont nous connaissions les caractéristiques essentielles, nous a montré que des courbes de la variation, en fonction du degré d'usure, de la vitesse spécifique de gazéification reproduites sur la figure 1 et celles du taux spécifique de décomposition



de vapeur avaient des allures comparables. Ceci laisserait supposer que, dans les conditions du présent essai, la réaction (II) interviendrait peu, et que contrairement à ce que l'on admet généralement l'anhydride carbonique présent dans les gaz serait dû à l'action directe de la vapeur sur le coke.

L'examen de ces courbes permet de tirer les conclusions suivantes :

1° Les divers cokes examinés peuvent être caractérisés par une vitesse de gazéification qui demeure à peu près constante (sauf pour le coke C) dans un très large domaine de degrés d'usure (entre 10 et 60 %) et qui varie notablement d'un coke à l'autre.

2° L'ampleur de la variation que subit généralement cette grandeur durant la première période de l'essai, est en relation avec les modifications de surface interne (étendue et nature) qu'entraîne la gazéification ([3]). Elle confirme ([4]) la nécessité d'abandonner les déterminations de réactivités initiales comme critère de comparaison des réactivités des cokes.

CHIMIE ORGANIQUE. — *Synthèse de quelques dérivés de l'hexahydrobenzothiazolidine à partir de la cyclohexénimine-1.2*. Note (*) de MM. **Max Mousseron, François Winternitz** et **René Dennilauler**, transmise par M. Marcel Delépine.

La cyclohexénimine-1.2 conduit par différentes réactions comme son analogue l'éthylénimine, à des dérivés hétérocycliques encore inconnus. Le mécanisme de ces réactions et l'identification des différents produits ont été étudiés.

L'amino-2 cyclohexanethiol *trans* (II) s'obtient avec un très bon rendement à partir de la cyclohexénimine-1.2 (I) par action de l'acide sulfhydrique à froid et en milieu très dilué ([1]). L'impossibilité de condensation de ce produit avec les aldéhydes démontre sa configuration *trans* ([2]). En faisant réagir le sulfure de carbone sur (I) on obtient une mercapto-2 hexahydrobenzothiazolidine (IV) F 173-174° qui, par hydrolyse acide, conduit par coupure de l'hétérocycle au chlorhydrate de l'amino-2 cyclohexanethiol *trans* (II), chlorhydrate F 255-260°, ce qui nous a permis d'attribuer la structure *trans* à (IV). La méthylation de (IV) fournit la S-méthyl mercapto-2 hexahydrobenzothiazoline *trans* (V) $E_{0,2}$ 115-120°, qui a été réduite par l'amalgame d'aluminium ([3]) en hexahydrobenzothiazolidine *trans* (VI) F 194-196°.

En faisant réagir l'acide sulfocyanhydrique ([4]), ([5]) sur la cyclohexénimine-1.2

([3]) E. Gulbransen et K. F. Andrew, *Ind. Eng. Chem.*, 44, 1952, p. 1039; H. Guérin, J. Adam-Gironne et L. Hosti, *Congrès de l'A. T. G.*, 1953, p. 972; R. Egalon, J. Hoebeck et F. Jarcsek, *Mémoires de la Soc. des Ing. civils des Mines*, 106, 1953, p. 249-290; L. J. Jolley et N. Poll, *J. Inst. Fuel*, juillet 1953, p. 1-12; M. Letort et R. Magrone, *Chem. Eng. Sc.*, 2, 1953, p. 233-239; E. Wicke et coll., *Z. Elektrochem.*, 57, 1953, p. 636-645.

([4]) H. Guérin et L. Hosti, *loc. cit.*

(*) Séance du 12 juillet 1954.

([1]) H. Bestian, *Lieb. Chim. Ann.*, 564, 1949, p, 210.

([2]) *Chemistry of penicilline*, Princeton University-Press, 1949, p. 957.

([3]) S. Gabriel et R. Stelzner, *Ber. d. Chem. Gesells.*, 28, 1895, p. 2929.

([4]) S. Gabriel et H. Ohle, *Ber. d. Chem. Gesells.*, 50, 1917, p. 804.

([5]) S. Gabriel et J. Colman, *Ber. d. Chem. Gesells.*, 47, 1914, p. 1872.

on aboutit à l'imino-2 hexahydrobenzothiazolidine *trans* (VII), chlorhydrate F 231-233°, que nous avons aussi pu préparer par traitement de la chloro-2 cyclohexylamine *trans* (VIII) par le sulfocyanure de potassium ([6]). Par réduction à l'amalgame d'aluminium, (VII) se transforme en hexahydrobenzothiazolidine *trans* (VI).

Par contre, en faisant réagir le xanthogénate de sodium sur la chloro-2 cyclohexylamine *trans* (VIII), il se forme une mercapto-2 hexahydrobenzothiazolidine (IX) dont le point de fusion F 102-103° est différent de celui du produit *trans*. La configuration stéréochimique de (IX) devrait donc être *cis*.

Par méthylation de ce produit nous avons obtenu une S-méthyl mercapto-2 hexahydrobenzothiazoline *cis* (XI) dont la réduction par l'amalgame d'aluminium donne une hexahydrobenzothiazolidine (XII) F 200-202°.

Enfin nous avons pu préparer l'amino-2 cyclohexanethiol *cis* (X) chlorhydrate F 212-215°, par hydrolyse acide de la mercapto-2 hexahydrobenzothiazolidine *cis* (IX) ou encore par traitement au chlorure mercurique ([7]) de l'hexahydrobenzothiazolidine *cis* (XII).

Ainsi l'action du xanthogénate de sodium sur la chloro-2 cyclohexylamine

([6]) Ph. Hirsch, *Ber. D. Chem. Gesells.*, 23, 1890, p. 964.

([7]) A. Cook, G. Hunter et J. Pollock, *J. Chem. Soc.*, 1950, p. 1892.

trans produit une mercapto-2 hexahydrobenzothiazolidine *cis* par inversion de Walden alors que le sulfocyanure de potassium ne donne lieu à aucune inversion avec cette même chloramine.

En effet lorsque le sulfure de carbone réagit sur l'épamine il y a ouverture en *trans* de l'hétérocycle et fermeture, donnant la mercapto-2 hexahydrobenzothiazolidine *trans* (IV).

Dans le cas de la chloro-2 cyclohexylamine *trans*, il faut admettre que le xanthogénate de sodium réagit d'abord sur la fonction amine pour donner un dithiocarbamate qui, par une réaction Sn_2, se cyclise en mercapto-2 hexahydrobenzothiazolidine *cis* :

Ce type de réaction ne peut se produire dans le cas du sulfocyanure de potassium, car l'ion sulfocyanique ouvre le pont épamine du chlorhydrate de la cyclohexénimine intermédiaire pour donner une thiocyano-2 cyclohexylamine *trans* qui, en se cyclisant, produit une imino-2 hexahydrobenzothiazolidine *trans*.

CHIMIE ORGANIQUE. — *Applications du diméthylphénylcarbinol en synthèse organique*. Note (*) de M. **Marc Julia**, présentée par M. Charles Dufraisse.

Les dérivés potassé et sodé du diméthylphénylcarbinol se montrent de bons agents de synthèse pour la préparation d'oléfines et l'alcoylation des cétones.

Le diméthylphénylcarbinol (I) est devenu un produit très courant depuis qu'on l'obtient comme sous-produit de la fabrication du phénol par l'hydroperoxyde de cumène. La structure de ce carbinol et surtout sa parenté avec l'alcool *t*-butylique devrait le rendre capable des mêmes réactions que ce dernier dont on connaît les nombreux usages. D'autre part son dérivé sodé pouvait être plus soluble dans les solvants organiques; enfin son point d'ébul-

(*) Séance du 12 juillet 1954.

lition très différent permettrait dans certains cas une séparation plus facile des produits de la réaction

(I) [cyclohexényl-C(CH₃)₂OH structure: $C_6H_9-C(OH)(CH_3)_2$]

Nous avons étudié deux réactions :

1° *Passage de dérivés halogénés aux carbures éthyléniques.* — H. C. Brown et I. Moritani [1] ont récemment étudié l'action de divers alcoolates de potassium d'empêchements stériques croissants sur le bromure de *t*-amyle (II). Ils travaillaient dans un excès de l'alcool en question. La proportion de (III) dans le mélange d'oléfines obtenu était déterminée par la mesure de l'indice de réfraction. Elle est d'autant plus grande que l'alcool utilisé a un empêchement stérique plus grand (alcools : éthylique, 29 % ; *t*-butylique, 72 % ; *t*-amylique, 78 %).

$$(CH_3)_2CBr-C_2H_5 \rightarrow CH_2=C(CH_3)-C_2H_5 \quad \text{et} \quad CH_3-C(CH_3)=CH-CH_3$$

(II) (III) (IV)

Dans les mêmes conditions que ces auteurs nous avons obtenu 71 % d'oléfine-1 avec le *t*-butylate de potassium et 64 % avec le diméthylbenzylate.. Avec le chlorure de *t*-amyle, les deux alcoolates de potassium nous ont donné 56 % d'oléfine-1. Dans tous les cas le rendement total en oléfines était compris entre 89 et 95 %. Dans ce type de réactions le diméthylphénylcarbinol se comporte donc à peu près comme le *t*-butanol.

R. Paul et S. Tchelitcheff [2] ont obtenu le méthényl-2 tétrahydrofuranne (VI) [facilement isomérisable en dihydro-4.5 sylvanne (VII)] par action du *t*-butylate de potassium sur le chlorure de tétrahydrofurfuryle; le composé obtenu ne se sépare pas facilement de l'alcool *t*-butylique de point d'ébullition voisin.

En opérant avec le dérivé potassé du diméthyphénylcarbinol on distille directement du mélange réactionnel 86 % de produit brut qui donne par rectification 72 % de dihydrosylvanne : É 81-83°, n_D^{22} 1,4330. Paul et Tchelitcheff [2] indiquent : É 82-83°, $n_D^{18,5}$ 1,4328.

[tétrahydrofurane —CH_2Cl] (V) [tétrahydrofurane =CH_2] (VI) [dihydrofurane —CH_3] (VII)

(1) *J. Amer. Chem. Soc.*, 75, 1953, p. 4112.

(2) *Bull. Soc. Chim.*, 1950, p. 520.

2° *Alcoylation des cétones.* — Vavon et Conia ([3]) puis Conia ([4a]) et ([4b]) ont montré l'intérêt de l'amylate tertiaire de sodium comme agent de condensation. En effet, cet alcoolate est très soluble dans le toluène, ce qui permet d'opérer en solution homogène et de l'ajouter au mélange de cétone et d'alcoylant, évitant ainsi l'action néfaste des agents alcalins sur les cétones sensibles.

Nous avons obtenu très facilement le diméthylbenzylate de sodium par ébullition d'une solution toluénique du carbinol en présence de sodium en fil comme on fait pour le *t*-amylate. Le diméthyl benzylate de sodium est soluble dans le toluène et nous avons effectué comparativement quelques alcoylations avec les deux agents. Les résultats obtenus ont été tout à fait voisins :

Réaction.	*t*-amylate.	Diméthyl-benzylate.
Monoéthylation de la cyclohexanone par le sulfate d'éthyle	33,5 ([4a])	32
Monochlorocrotylation de la cyclohexanone	66 ([5])	58
Monochlorocrotylation de l'isophorone	66 ([5])	68

CHIMIE ORGANIQUE. — *La substitution de l'aluminium au magnésium dans la réaction de Grignard.* Note de MM. **Charles Prévost** et **Marcel Gaudemar**, présentée par M. Charles Dufraisse.

L'aluminium remplace avantageusement le magnésium dans la production et l'utilisation en synthèse de dérivés métalliques α-éthyléniques, α-acétyléniques ou α-phénylés ; jusqu'ici cette substitution n'a pu être étendue qu'à un exemple dans le domaine des dérivés métalliques saturés, et elle ne s'est pas montrée avantageuse.

Dans une Note précédente ([1]) nous avons signalé la possibilité de transformer presque intégralement en organomagnésiens correspondants le bromure de propargyle et quelques-uns de ses homologues; cette transformation est *a priori* surprenante, car le bromure de propargyle agit sur les magnésiens saturés ou phényliques beaucoup plus vite que le bromure d'allyle, et ce dernier, dans les conditions ordinaires de Grignard, voit sa transformation en bromure d'allyl-magnésium fortement concurencée par une réaction de Wurtz. Il faut donc admettre que le bromure de propargyle, si actif vis-à-vis des magnésiens étrangers, est à peu près inerte vis-à-vis du bromure de propargyl-magnésium.

Malheureusement cette inertie ne semble pas se maintenir pour les homologues secondaires R—C≡C—CHBr—R′ dont les organomagnésiens

([3]) *Comptes rendus*, **223**, 1946, p. 157 et 245.

([4]) *Bull. Soc. Chim.*, *a.* 1950, p. 533; *b.* 1954, p. 690.

([5]) S. Julia, *Bull. Soc. Chim.*, 1954, p. 780.

([1]) Ch. Prévost, M. Gaudemar et J. Honigberg, *Comptes rendus*, **230**, 1950, p. 1186.

sont obtenus avec de faibles rendements à côté d'une duplication prépondérante.

Nous avons songé à remplacer le magnésium par d'autres métaux, afin d'atténuer cet inconvénient, mais, dans cette recherche, nos expériences ont été conduites avec le bromure de propargyle lui-même, plus accessible. Après divers échecs, nous nous sommes adressés à l'aluminium (tournures du commerce).

En solution dans l'éther anhydre, et en présence d'une trace de chlorure mercurique, l'attaque de l'aluminium est identique à celle du magnésium, et suit le schéma :

$$\text{éther} + CH{\equiv}C{-}CH_2Br + \frac{2}{3}Al \rightarrow CH{\equiv}C{-}CH_2Al_{\frac{2}{3}}Br,\ \text{éther}.$$

La formule schématique $RAl_{2/3}Br$ correspondant vraisemblablement au mélange en équilibre des quatre corps R_3Al, R_2AlBr, $RAlBr_2$, $AlBr_3$, tous solvatés.

Ce réactif est utilisé comme le réactif de Grignard, c'est-à-dire sous forme de solvate éthéré; il réagit molécule à molécule avec les aldéhydes et les cétones pour engendrer les alcools acétyléniques

$$CH{\equiv}C{-}CH_2{-}CHOH{-}R, \qquad CH{\equiv}C{-}CH_2{-}C(OH)(R)(R'),$$

avec des rendements au moins aussi élevés que dans l'emploi du magnésium; l'acroléine lui-même donne un résultat satisfaisant; comme la réaction exige moins d'éther, et emploie un métal moins coûteux, elle est plus avantageuse que celle de Grignard.

Nous avons cherché à généraliser.

Le bromure d'allyle agit un peu plus difficilement que le bromure de propargyle sur l'aluminium, l'attaque étant favorisée par une trace de bromure de propargyle; le bromure de benzyle agit plus facilement que le bromure de propargyle.

Le réactif allylique se condense aux aldéhydes et aux cétones avec d'exellents rendements. Le réactif benzylique est plus paresseux; toutefois son hydrolyse engendre le toluène. Dans les deux cas la réaction de duplication est minime, même à chaud et en solution concentrée, alors qu'elle est prépondérante dans l'emploi du magnésium; la substitution de l'aluminium au magnésium améliore la synthèse des alcoylallylcarbinols.

Par contre les éthers bromhydriques saturés n'attaquent que difficilement l'aluminium au sein de l'éther, et rarement dans le sens de la formation d'un dérivé aluminique utilisable en synthèse.

On savait [2] que le bromure d'allyle dissout l'aluminium à froid et

---

(2) GRIGNARD, RUSSEL et JENKINS, *Bull. Soc. Chim.*, 37, 1925, p. 1376.

sans solvant, en présence d'une trace de chlorure d'aluminium, pour engendrer un mélange d'aluminiques mixtes. Cette attaque est stoppée par une trace d'éther. Toutefois l'aluminique formé sans solvant se solvate énergiquement par l'éther. Le réactif obtenu semble polymériser les aldéhydes et cétones aliphatiques [ainsi que l'avait observé Grignard ([2])], mais il se condense régulièrement à l'aldéhyde benzoïque, conduisant à un peu d'éthylphénylcarbinol, et à son produit de déshydratation, le propénylbenzène, à côté de nombreuses impuretés de nature indéterminée jusqu'ici.

De ces recherches préliminaires, il résulte que certains aluminiques tout au moins se comportent comme les magnésiens, et peuvent leur être substitués avantageusement en synthèse. Nos recherches se poursuivent pour déterminer le domaine d'extension de cette substitution.

Résultat fort curieux, l'hydrolyse du produit de condensation des aluminiques allylique ou propargylique avec les aldéhydes ou les cétones conduit à deux phases homogènes; il en résulte qu'il existerait un complexe $Al_2(OH)_3Br_3$ parfaitement soluble dans l'eau, ce qui n'avait pas été signalé à notre connaissance.

CHIMIE ORGANIQUE. — *Sur quelques phényluréthanes de diaminoalcools*. Note (*) de MM. **Robert Rothstein**, **Pierre Gley**, **Pierre de Boislambert**, **Kurt Binovic**, Mmes **Odile Stoven** et **Jacqueline Delor**, présentée par M. Jacques Tréfouël.

Les phényluréthanes étudiées au cours du présent travail, douées de fort pouvoir anesthésique, sont cependant difficilement utilisables à cause de leur action irritante.

Les phényluréthanes des tétraéthyldiamino-1.3- et de dipipéridino-1.3-propanol-2 ont été décrites comme de puissants anesthésiques locaux ([1]). La présente étude apporte quelques données nouvelles concernant cette famille chimique.

Les amino-alcools, préparés en chauffant 3 à 4 heures à reflux les dialcoyl amino-3 époxy-1.2 propane (1 mol) avec les amines secondaires (1,15 mol) dissous dans deux volumes d'alcool absolu, ont été séparés par la distillation fractionnée du mélange réactionnel (Rdt 88 à 95 %). Transformés en phényluréthanes, celles-ci ont été purifiées par la recristallisation des dichlorhydrates.

Les toxicités générales déterminées par voie intraveineuse sur la Souris, montrent le rapport existant entre la toxicité et la nature des radicaux substitués à l'azote :

$$\text{Morpholyl} < (CH_3)_2N < (C_4H_9)_2N < (C_2H_5)_2N < (C_3H_7)_2N < (\text{iso } C_3H_7)_2N.$$

(*) Séance du 12 juillet 1954.

([1]) Y. T. Huang, M. CH. Lu et I. Chang, *Brit. J. Pharmacol.*, 1, 1946, p. 273.

$X—CH_2—CHOH—CH_2—Y$.

X.	Y	Éb. (t/mmHg) (°C).	n_D^{18}.	d_4^{18}.	R. M. Trouvé.	R. M. Calculé.	Picrate F (°C).	Phényluréthane 2 H Cl. F (°C).	Phényluréthane 2 H Cl. DL 50 (mg/k).	Phényluréthane 2 H Cl. δ (*) (g/l).
$(CH_3)^2N$ (2)	$(CH_3)^2N$.......	80_{15}	1,4139	0,8846	43,83	43,93	186	208	106	–
$(CH_3)^2N$	$(C_2H_5)^2N$......	90_{19}	1,4461	0,8748	53,05	53,17	175	185	60	1
$(CH_3)^2N$	$(nC_3H_7)^2N$.....	102_8	1,4470	0,8667	62,27	62,40	143	162	20	2
$(CH_3)^2N$	$(nC_4H_9)^2N$.....	138_{15}	1,4500	0,8651	71,45	71,64	137	113	30	1
$(CH_3)^2N$	$\langle\;\rangle$N—..	130_{25}	1,4727	0,9384	55,57	55,58	141	207	60	2
$(CH_3)^2N$	O$\langle\;\rangle$N—..	139_{22}	1,4745	1,0070	52,53	52,61	182	200	168	-
$(C_2H_5)^2N$ (3)	$(C_2H_5)^2N$......	123_{24}	1,4464	0,8660	62,25	62,40	163	210	26	5
$(C_2H_5)^2N$	$(nC_3H_7)^2N$.....	145_{20}	1,4455	0,8641	71,46	71,46	141	163	15	2
$(C_2H_5)^2N$	$(nC_4H_9)^2N$.....	151_{14}	1,4514	0,8615	80,70	80,87	143	120	30	1
$(C_2H_5)^2N$	$\langle\;\rangle$N—..	140_{25}	1,4714	0,9262	64,64	64,82	119	205	15	3
$(C_2H_5)^2N$	O$\langle\;\rangle$N—..	145_{18}	1,4719	0,9804	61,68	61,84	168	209	75	–
$(nC_3H_7)^2N$ (4)	$(nC_3H_7)^2N$.....	155_{24}	1,4512	0,8640	80,45	80,87	163	117	15	2
$(nC_3H_7)^2N$	$(nC_4H_9)^2N$.....	140_6	1,4519	0,8584	89,87	90,11	146	113	25	2
$(nC_3H_7)^2N$	$\langle\;\rangle$N—..	122_4	1,4689	0,9092	74,11	74,06	136	183	7,5	3
$(nC_3H_7)^2N$	O$\langle\;\rangle$N—..	166_{15}	1,4699	0,9566	71,15	71,08	165	215	15	–
$(iso\ C_3H_7)^2N$	$(iso\ C_3H_7)^2N$....	118_4	1,4710	0,9175	73,87	74,06	172	208	7,5	1
$(nC_4H_9)^2N$ (4)	$(nC_4H_9)^2N$.....	140_4	1,4540	0,8562	99,32	99,54	142	107	30	–
$(nC_4H_9)^2N$	$\langle\;\rangle$N....	139_4	1,4689	0,9031	83,24	83,29	138	175	15	3
$(nC_4H_9)^2N$	O$\langle\;\rangle$N....	198_{24}	1,4698	0,9610	80,19	80,32	182	176	26	–
$\langle\;\rangle$N (5)	$\langle\;\rangle$N....	166_{20}	1,4900	0,9720	67,21	67,23	189	242	7,5	0,5
$\langle\;\rangle$N	O$\langle\;\rangle$N....	177_{18}	1,4941	1,0324	64,30	64,26	181	240	40	–
O$\langle\;\rangle$N	O$\langle\;\rangle$N....	145_3	1,4965	1,0983	61,22	61,29	172	225	300	–

(*) δ = dilution seuil, exprimé en grammes par litre, pour laquelle l'anesthésie de la cornée du lapin est perceptible.

---

(2) L. Berend, B. 17, 1884, p. 510; Gorini, *Gaz. Chim. Ital.*, 63, 1933, p. 751; G. M. Gibson, I. Harley, Masson, A. Litherland, F. G. Mann, *J. Chem. Soc.*, 1, 1942, p. 163; K. N. Campbell, R. A. La Forge, B. N. Campbell, *J. Org. Chem.*, 14, 1943, p. 346.

(3) L. Berend (*loc. cit.*), M. Reboul, *Comptes rendus*, 97, 1883, p. 1488; G. Aurisicchio, *Ind. Chim.*, 8, 1933, p. 442; C. K. Ingold et E. Rothstein, *J. Chem. Soc.*, 134, 1931, p. 1666.

(4) G. B. Bachman et R. L. Mayhew, *J. Org. Chem.*, 10, 1945, p. 243.

(5) Ladenburg, *Ber.* 14, 1881, p. 1879; André, *Comptes rendus*, 126, 1898, p. 1799; F. C. Whitmore et coll., *J. Am. Chem. Soc.*, 68, 1946, p. 531; Y. T. Huang (*loc. cit.*).

A l'exception de la phényluréthane du dérivé tétraméthylé et de celles contenant le groupe morpholyl, ces composés, d'abord irritants, agissent comme anesthésiques sur la cornée du Lapin aux dilutions comprises entre 0,5 et 5 ‰. Celle du dimorpholyl propanol est inactive même en solution à 1 %. Le groupe pipéridyl exalte le pouvoir anesthésique et augmente la toxicité. Par rapport à la cocaïne, en injection sous-cutanée chez le Cobaye, la phényluréthane du dipipéridinopropanol (R 114) est deux fois plus active ([1]), et celle du diméthylamino-3 pipéridino-1-propanol-2 (R 116) est deux fois moins active. L'indice thérapeutique du R 116 est cependant supérieur à celui du R 114 car la DL 50 est environ dix fois plus élevée.

Inhibiteurs de la cholinestérase, ces composés sont des hypotenseurs périphériques légers, doués de pouvoir bradycardisant. Les résultats de l'expérimentation clinique qui a porté sur les R 114 et 116 en solution à 1 et 2 ‰, dans le sérum physiologique, peuvent se résumer ainsi : 1° Anesthésie locale de contact : excellente sans effets secondaires; 2° Anesthésie locale sous-cutanée : le pouvoir irritant observé sur la cornée se manifeste par une vive sensation de brûlure, mais l'anesthésie est complète et prolongée (2 à 3 heures); 3° Anesthésie régionale : les infiltrations profondes — sympathique lombaire et stellaire — se sont révélées indolores et efficaces pendant 3 à 4 heures aux doses de 5 et 10 cm^3.

MINÉRALOGIE. — *Comportement thermique de quelques minéraux manganésifères.* Note (*) de Mlle **Simone Caillère** et M. **François Kraut**, transmise par M. Charles Mauguin.

On sait que sous l'action de la chaleur les bioxydes de manganèse naturels, polianite, ramsdellite, se transforment en MnO_2 puis en hausmannite, composés dans lesquels le manganèse est de plus en plus réduit.

Dans la nature on ne connaît que les variétés siliceuse et ferrifère de Mn_2O_3, la braunite et la bixbyite.

Ces modifications ont été étudiées par plusieurs auteurs aux points de vue thermique et cristallographique ([1]), ([2]).

Nous avons refait l'analyse thermique différentielle des deux minéraux avec un dispositif très sensible et constaté une différence de comportement. Alors que le premier accident endothermique important de la polianite se produit à 550°, celui de la ramsdellite débute à 450°. Les deux courbes montrent à 1000°

(*) Séance du 12 juillet 1954.

([1]) M. Fleicher et W. E. Richmond, *Écon. Géol.*, 38, 1943, p. 278.

([2]) St. Pavlovitch, *Comptes rendus*, 200, 1935, p. 71.

des crochets d'égale amplitude, correspondant à la transformation en hausmannite.

La ramsdellite subit à une température intermédiaire, 850°, un accident endothermique qui s'explique grâce à l'analyse thermopondérale.

La polianite perd 9,5 % de son poids entre 500 et 775°, la ramsdellite, dans le même intervalle, subit une perte de 11,2 %. Entre 775 et 1 000° la polianite perd 3 %, la ramsdellite 1,4 %.

Par conséquent les deux minéraux accusent des diminutions de poids sensiblement égales mais différemment réparties.

Dans le cas de la ramsdellite, la perte de poids à 775° est supérieure à la quantité d'oxygène libérée lors du passage de MnO_2 en Mn_2O_3. On est conduit à admettre qu'il se forme déjà au-dessous de cette température du Mn_3O_4.

Remarquons que l'examen aux rayons X d'une ramsdellite chauffée à 800° ne montre que les raies de Mn_2O_3 et ne met pas en évidence cette hausmannite précoce.

Ces expériences font ressortir que la stabilité thermique de la ramsdellite est moindre que celle de la polianite.

Nous avons étendu l'étude des propriétés thermiques à la coronadite qui renferme, outre le manganèse, un métal accessoire, le plomb ($2MnO_2PbO$).

La courbe thermique différentielle de la coronadite de l'Imini (Maroc) ([3]) présente une faible inflexion endothermique et deux importants crochets à 740 et 1000°.

Le diagramme thermopondéral indique une perte de poids de 1,7 % entre 500 et 700°. A 900° la diminution de poids atteint 4,3 % et à 1000°, 8,4 %.

L'étude aux rayons X a montré encore la formation de Mn_2O_3 puis de Mn_3O_4. En calculant les départs d'oxygène résultant de ces transformations, on aboutit à 5,4 % au lieu de 8,4 % enregistré. La différence s'explique par la volatilisation de PbO que l'on recueille sur les parois du four. Cependant la teneur en oxyde de plomb de la coronadite étant d'environ 30 %, on constate que la presque totalité de ce métal reste dans le réseau de la hausmannite de néoformation.

En résumé, polianite, ramsdellite et coronadite ont, au cours du chauffage, un comportement assez analogue. Aucun changement notable n'intervient jusqu'à 500° et à 1 000° le manganèse est dans tous à l'état de Mn_3O_4.

Il apparaît en outre, que dans la coronadite, le métal accessoire reste lié aux oxydes de manganèse et que l'on doit admettre l'existence d'un Mn_2O_3 et d'un Mn_3O_4 plombifère.

([3]) J. Orcel, *Bull. Soc. Fr. Min.*, 65, 1942, p. 73-114.

MINÉRALOGIE. — *Sur la radioactivité des phosphates de la région de Thiès (Sénégal).* Note (*) de MM. **Laurent Capdecomme** et **René Pulou**, transmise par M. Charles Mauguin.

L'un de nous a déjà montré que les phosphates alumineux de la région de Thiès contiennent deux phases minéralogiques essentielles ([1]).

L'une, que nous appellerons désormais *pallite*, dérive de la réaction de phosphates tricalciques sur des montmorillonites; elle est isostructurale des millisites découvertes par Larsen et Shannon ([2]) à Fairfield (Utah) $(PO_4)_8Al_{12}(NaK)_2(OH)_{18}6H_2O$, mais elle est pratiquement exempte d'alcalins et une proportion considérable (de l'ordre de 10 %) d'ions Fe''' remplace les ions Al. Sa composition théorique, $(PO_4)_8(Al.Fe)_{12}Ca_3(OH)_{18}.6H_2O$, peut encore être modifiée par la présence de Mg.

L'autre se rattache aux *crandallites* $(PO_4)_8Al_{12}Ca_4(OH)_{20}.4H_2O$, avec, toutefois, des proportions très variables de Al et Ca; elle résulte du lessivage de la précédente par les eaux d'infiltration et elle forme des dépôts concentrés à la base du gisement.

La présence d'uranium dans ces phosphates a déjà été signalée par Gunz et Arene ([3]) qui ont apporté une donnée numérique sur l'importance des concentrations dans certains échantillons ([4]). De notre côté, nous avions, en 1952, constaté la dispersion des radioactivités de ces minerais et leurs valeurs très élevées dans certains échantillons. Leur étude a été développée, dès ce moment, à la lumière du mode de genèse de ces phosphates ([1]).

Les concentrations radioactives dans les minerais de Thiès sont aisément mises en évidence par l'empreinte photographique des sections polies et leur hétérogénéité apparaît dans la plupart des échantillons. Une étude quantitative a été faite par radiocomptages et par dosages chimiques sur des prélèvements dont la composition minéralogique avait été préalablement contrôlée par rayons X.

Sur une dizaine de pallites, à peu près pures, les teneurs en uranium se sont toutes situées entre 0,010 et 0,015 %. Sur des crandallites aussi bien isolées que possible, la moyenne de 30 dosages a indiqué 0,036 % d'uranium et les valeurs extrêmes sont 0,020 et 0,050 %. Les échantillons formés de mélanges de pallite et de crandallite présentent des teneurs intermédiaires, manifestement influencées par les proportions des deux constituants.

(*) Séance du 12 juillet 1954.

([1]) L. Capdecomme, *Comptes rendus*, 235, 1952, p. 187 et *XIXe Congrès Géol. Intern.*, fasc. XI, 1953, p. 103-117.

([2]) *Amer. Miner.*, 15, 1930, p. 329 et 27, 1942, p. 294.

([3]) *XIXe Congrès Géol. Intern.*, Résumés, 1952, p. 78.

([4]) Gunz et Arene, *XIXe Congrès Géol. Intern.*, Fasc. XI, 1953, p. 11.

L'impossibilité d'isoler parfaitement l'une quelconque des deux phases n'explique pas, à elle seule, les variations des teneurs en uranium observées entre les échantillons de chacune d'elles. Ces variations sont particulièrement sensibles dans les crandallites et les teneurs élevées d'uranium sont régulières à la base du gisement sous couverture de plusieurs mètres de minerai. Elles s'atténuent généralement vers le haut et les teneurs les plus faibles correspondent à des échantillons prélevés au voisinage du sol, en des points où des crandallites ont été mises à nu par une érosion. Cela conduit à penser qu'un lessivage intense suffit pour entraîner sélectivement une partie au moins de l'uranium attaché aux crandallites et que cet élément est loin d'être en totalité inclus dans le réseau du minéral.

Le premier véhicule solide de l'uranium des phosphates de Thiès paraît avoir été le phosphate tricalcique. Les argiles et calcaires des roches mères des phosphates alumineux sont beaucoup moins radioactifs qu'eux. Il est vraisemblable que l'uranium a été fixé en milieu marin au cours de l'épigénie des calcaires dont résultent ces phosphates.

Les phosphates tricalciques pulvérulents ont généralement de plus grandes radioactivités que les phosphates en roche ; sur les échantillons que nous avons examinés, elles sont, en moyenne, près de deux fois supérieures.

La radioactivité des phosphates tricalciques pulvérulents est elle-même supérieure à celle des pallites pures d'environ 20 à 25 %. Comme, à quantité égale de P_2O_5, le poids des pallites est supérieur de 15 % environ à celui des phosphates tricalciques, la radioactivité des pallites s'explique par la fixation de la majeure partie de l'uranium des phosphates tricalciques dont elles résultent par combinaison avec l'alumine des argiles. L'uranium paraît avoir été fixé avec l'ion P_2O_5 dans la pallite alors que la partie la plus importante du calcium du phosphate tricalcique était éliminée.

L'altération des pallites donne lieu elle-même à une migration *per descensum* d'ions phosphoriques et l'uranium libéré des pallites se concentre dans les crandallites.

Cette concentration paraît avoir un caractère sélectif. Elle ne se manifeste pas, en effet, dans les autres phases secondaires du gisement, telles que les wavellites, les turquoises et l'augelite.

Conclusion. — Ainsi, au cours de la genèse des phosphates aluminocalciques de Thiès, l'uranium primitivement apporté dans les phosphates tricalciques a été retenu par les pallites, au cours de la première phase d'évolution du gisement. Sous le climat actuel, l'altération des pallites donne lieu à des concentrations importantes de l'uranium au sein des crandallites.

La régularité du phénomène et l'importance des crandallites dans le gisement peut donner au phénomène un notable intérêt minier.

Signalons, accessoirement, que des phosphates aluminocalciques de même type provenant d'une île de la Côte Nord du Brésil ne nous ont montré aucune

concentration radioactive. C'est là un argument supplémentaire pour attribuer à des guanos et non, comme à Thiès, à des phosphates sédimentés en milieu marin, l'origine du phosphore de ces minerais.

MINÉRALOGIE. — *Sur la radioactivité des zircons de la frontière du Siam.* Note de Mlle **Simone Hatem**, présentée par M. Paul Lebeau.

Cette étude a trait aux zircons de Chantaboun, de Païlin et de Bokéo.

Chantaboun au Siam et Païlin au Cambodge, sont à 60 km l'un de l'autre de part et d'autre de la frontière. Bokéo se situe dans la province de Stung-Treng.

Les zircons de Païlin et de Chantaboun proviennent d'un substratum très probablement de schistes cristallins et ont été véhiculés et amenés au jour par des laves basaltiques récentes (1), (2). Les zircons de Bokéo se trouvent à la base de terres rouges de décomposition basaltique, ils ont une origine analogue (3).

Les zircons de Chantaboun et Païlin sont brun clair, rouges, rouge brun foncé, ou brun foncé. Ceux de Bokéo sont brun foncé, brun clair, ou rouges.

Nous avons observé l'influence de la température et noté les changements de coloration conformément au tableau.

L'analyse spectrale donne les résultats suivants : Toutes ces pierres accusent la présence en quantité notable de zirconium et de silicium, en quantité faible et variable de fer, de magnésium, d'aluminium, de calcium, et de cuivre à l'état de traces. Seuls les zircons brun foncé de la frontièrs du Siam (E) se détachent des autres quantitativement par leurs teneurs en Fe, Mg, Al et Ca dosables, et, qualitativement, par la présence de manganèse non décelable ailleurs.

Rosenbusch-Wulfing, dans un traité de minéralogie (4) a cité la présence de terres rares, d'uranium et de thorium dans des zircons de diverses provenances. Il était intéressant de rechercher ces éléments dans les zircons indochinois.

Nous avons entrepris avec le concours de Mme Pechansky et de M. Valladas l'étude du rayonnement au compteur Geiger-Müller, à la chambre d'ionisation et par la méthode de la plaque photographique.

---

(1) A. Lacroix, *Bulletin Service Géologique de l'Indochine*, **20**, Fasc. 3, Hanoï, 1933, p. 141.

(2) S. Buravas, G. Taylor et J. Charaljavanaphet, *Geologic reconnaissance of the mineral deposits of Thailand. Geol. Survey Memori*, **1**, 1953, p. 147.

(3) E. Saurin, *Bulletin indochinois des Mines et de l'Industrie*, Hanoï, n° 3, 1944.

(4) Rosenbusch-Wulfing, *Mikroskopische physiographie der petrographisch Wichtigen mineralien*, Stuttgart, 1927.

TABLEAU.

Échantillons.	Couleur d'origine.	Chauffages successifs (°C) et changements de couleurs. 300.	400.	450.	500.	550.	600.	610.	620.	650.
X....	Brun foncé			Rouge			Brun clair			
Y....	Clair			Rouge		Brun foncé	–	Brun clair		Jaune
Z....	Rouge				Rouge clair		Brun foncé		Brun clair	Jaune
A_1...	Clair brun	Brun foncé	–	Rouge		Brun clair				
D_1...	Clair rouge	–	Brun foncé		Brun clair		Jaune	–		
D_2...	Rouge brun		Rouge	–	Brun foncé		Brun clair			Jaune
E....	Brun foncé			Rouge	Brun clair		Jaune		–	Jaune clair

Échantillons.	Couleur d'origine.	660.	680.	684.	700.	900.	930.	950.	980.	
X....	Brun foncé		Jaune			Jaune clair		–		–
Y....	Clair	–	–	Jaune clair		–		Jaune clair		
Z....	Rouge	–			Jaune clair	Jaune clair	–	–	–	–
A_1...	Clair brun	Jaune	Jaune clair	–	–	–			Jaune clair	–
D_1...	Clair rouge	–		–	–	Jaune clair				–
D_2...	Rouge brun	–			Jaune clair	–	Jaune clair	–		–
E....	Brun foncé	–	–		–	Jaune clair	–		–	

Le compteur Geiger-Müller a révélé pour les pierres brun foncé de la frontière du Siam (E) et pour ces pierres seulement une activité β. Ces pierres placées à 1 cm du compteur ont donné un nombre de coups doubles du mouvement propre de l'appareil.

La mesure du rayonnement α avec une chambre d'ionisation est négative. Cependant l'examen par la méthode de la plaque photographique montre l'existence d'un faible rayonnement α pour ces mêmes pierres.

En définitive, seuls les zircons brun foncé de la frontière du Siam (E) présentent une légère activité α et β. Cette particularité est vraisemblablement liée au terrain d'origine.

CRISTALLOGRAPHIE. — *Épitaxies de l'anhydride molybdique sur la molybdénite et sur le graphite. Remarques structurales.* Note de M. **Raymond Hocart**, Mme **Michel Oberlin**, (née **Agnès Mathieu-Sicaud**) et M. **Albert Siat**, présentée par M. Charles Mauguin.

Aux concordances réticulaires dipériodiques définissant les lois d'orientation mutuelles, sont associés des recouvrements géométriques de liaisons courtes. Ces recouvrements de liaisons permettent d'assurer la comparaison des épitaxies obtenues et des épitaxies réticulairement possibles.

Les dépôts épitaxiques de MoO_3 sur le clivage (0001) de la molybdénite MoS_2 ont été décrits par deux d'entre nous. L'orientation des cristaux de MoO_3 obéit à l'une ou à l'autre de trois lois de concordances réticulaires définies dans le réseau plan d'accolement (010) par rapport au réseau plan du clivage porteur ([1]).

Cependant, les concordances de paramètres absolus multiples, telles qu'elles sont exprimées par ces trois lois, ne permettent aucun classement des fréquences observées dans la répartition des cristaux entre les trois groupes d'orientations.

La comparaison qualitative des fréquences peut devenir plus explicite si l'on ajoute quelques remarques structurales à l'interprétation réticulaire classique.

Dans la structure de MoO_3 ([2]) les liaisons O—O qui font intervenir au moins un atome O lié soit à deux soit à trois atomes Mo, sont obliques par rapport au plan d'accolement (010). Ces liaisons sont contenues dans les plans (001) (100) (301) (302) normaux à (010). Le plan (301) fait un angle de 19°30′ avec (100); (302) fait un angle de 35°30′ avec (100). Selon que (301) ou (100) ou (302) est parallèle au plan $(1\bar{2}10)$ de MoS_2 [qui est structuralement le plus dense des plans $(pqr0)$], il s'agit respectivement de la 1re loi réticulaire : [001] MoO_3 à 12° environ de la trace de $(01\bar{1}0)$ MoS_2 sur (0001); de la 2e loi : [001] à 30° environ de cette direction; de la 3e loi : [001] à 6° environ de cette même direction.

Mais, de plus, on peut faire apparaître le recouvrement géométrique approché d'une liaison S—S contenue dans le plan $(1\bar{2}10)$ et d'une liaison O—O contenue dans le plan (por) MoO_3 qui est parallèle à $(1\bar{2}10)$.

Les fréquences observées vont en décroissant : 60 à 70 % pour (301), 15 à 20 % pour (100), 5 % pour (302).

Les épitaxies de MoO_3 sur le clivage (0001) du graphite donnent lieu à des remarques structurales analogues aux précédentes.

([1]) *Comptes rendus*, 234, 1952, p. 2377.
([2]) N. Wooster, *Z. Krist.*, 80, 1931, p. 504-512.

TABLEAU I.

Plan de référence.	Coordonnées des atomes.	Longueur de la liaison (Å).	Angle de la liaison avec [010] MoO_3.
$(1\bar{2}10)$	S : $\frac{4}{3}, \frac{2}{3}, u - \frac{1}{2}$; S : $\frac{2}{3}, \frac{1}{3}, 1 - u$ (3)	3,65	29° 50′
(301)	O : $1 - u, \frac{1}{2} + v, \frac{1}{4}$; O : $2 + u, \frac{1}{2} - v, \frac{3}{4}$	3,37	35° 30′
(100)	O : $\frac{1}{2} + u, \frac{1}{4}, \frac{3}{4}$; O : $\frac{1}{2} + u, \frac{1}{2} - y, \frac{1}{4}$	3,11	36°
(302)	O : $\frac{1}{2} - u, \frac{3}{4}, \frac{1}{4}$; O : $u, 1 + y, \frac{3}{4}$	4,98	26° 30′

Nous avons produit récemment et observé ces épitaxies au microscope électronique et dans les diagrammes de diffraction électronique par transmission. Elles sont définies par deux lois de concordances réticulaires dipériodiques dans le plan d'accolement (010) MoO_3 et (0001) graphite.

Selon une loi, [001] MoO_3 est aligné suivant la trace de $(01\bar{1}0)$ sur le clivage porteur; selon l'autre loi les deux directions font un angle de 20° environ. Les fréquences des deux groupes de cristaux orientés nous ont paru comparables. Selon une troisième loi, tout aussi plausible réticulairement que la seconde loi décrite, [001] MoO_3 serait à 30° de la direction déjà définie sur le porteur. Nous n'avons pas observé de cristaux orientés conformément à cette troisième loi.

Selon que (100) ou (301) de MoO_3 est parallèle au plan $(01\bar{1}0)$ du graphite (qui est structuralement le plus dense parmi les plans $(pqro)$, il s'agit respectivement de la première ou de la deuxième loi réticulaire.

Il est possible de faire apparaître un recouvrement géométrique approché d'une liaison C-C contenue dans le plan $(01\bar{1}0)$ et d'une liaison O-O contenue dans le plan (por) MoO_3 qui est parallèle à $(01\bar{1}0)$.

Le recouvrement géométrique d'une liaison O—O et d'une liaison C—C est beaucoup moins satisfaisant dans le cas de la troisième loi qui est cependant réticulairement prévisible.

---

(3) *Strukturbericht*, 1, 1913-1928, p. 214.

TABLEAU II.

Plan de référence.	Coordonnées des atomes.	Longueur de la liaison (Å).	Angle de la liaison avec [010] MoO_3.
$(0\bar{1}10)$..........	$\left\{ \begin{array}{l} C: 0, 0, 0 \\ C: 1, 0, \frac{1}{2} \end{array} \right\}$	4,17	36°
(100)...........	*cf.* tableau I	3,11	36°
(301)...........	*cf.* tableau I	3,37	35° 30′
(001)...........	$\left\{ \begin{array}{l} O: \frac{1}{2}+u, \frac{1}{4}, \frac{3}{4} \\ O: 1+u, \frac{1}{2}-v, \frac{3}{4} \end{array} \right\}$	2,88	43°

L'aspect structural des épitaxies envisagé ici, associe aux recouvrements de liaisons à grande distance, tels que les expriment les paramètres absolus multiples, des recouvrements approchés de liaisons courtes.

GÉOLOGIE. — *Paléogéographie et position tectonique du Nummulitique de la zone du « flysch » et de sa bordure.* Note de M. CHARLES GOTTIS, présentée par M. Paul Fallot.

La phase orogénique post-campanienne, anté-éocène a abouti en bordure de la Kroumirie et des Nefza à la formation de hauts-fonds. Elle est directement responsable de la répartition des faciès du Nummulitique. Les plis créés ont été accusés au cours des orogénèses postérieures tandis que des chevauchements se produisaient dans les zones où l'on observe de brusques différences de puissance.

Des levers, effectués en compagnie de P. Sainfeld, entre la frontière algérienne à Ghardimaou et les Hedil, m'ont permis de faire les observations suivantes.

PALÉOGÉOGRAPHIE DU NUMMULITIQUE. — Tandis que le Crétacé moyen et supérieur présente dans toute la région une remarquable uniformité, on remarque en bordure et au Sud du « flysch » de nombreuses variations de faciès et de puissance dans le Nummulitique.

Autour des anticlinaux maestrichtiens, on le rencontre sous l'aspect de sédiments littoraux, peu épais, lenticulaires où les lacunes sont fréquentes. Les diverses strates sont souvent transgressives les unes sur les autres et sur les roches plus anciennes (Crétacé ou Trias). C'est ainsi que les marnes de passage du secondaire au tertiaire sont plus ou moins puissantes et que les calcaires de l'Éocène, lorsqu'ils existent, sont réduits et riches en nummulites surtout au niveau du Lutétien inférieur par lequel ils se terminent. Le Lutétien supérieur se rencontre sous forme d'un petit banc

dû a l'accumulation de grandes nummulites. Cet horizon est associé à des couches à huîtres du groupe « *multicostata* » et, éventuellement, à des conglomérats. L'Oligocène débute souvent par un conglomérat épais de 2 à 3 m, riche en macrofaune et en divers foraminifères dont des petites nummulites. Puis viennent des alternances de micro-brèches glauconieuses et de marnes. Les micro-brèches lenticulaires, dont la base est fossilifère, peuvent passer à des calcaires ou à des grès plus ou moins glauconieux. L'épaisseur de l'ensemble varie de quelques mètres à plusieurs décamètres. Le sommet plus gréseux, non daté, pourrait représenter du Miocène.

Pendant que s'effectuaient ces dépôts, les synclinaux voisins étaient le siège d'une sédimentation plus épaisse et plus monotone. Au-dessus des marnes de passage, les calcaires de l'Éocène, souvent puissants de plus de 200 m, se présentent sous le faciès à globigérines. Puis viennent des couches argileuses noires avec quelques intercalations riches en glauconie qui représentent l'Éocène supérieur. Enfin les micro-brèches glauconieuses de l'Oligocène sans conglomérat de base, mais avec les mêmes fossiles que sur les anticlinaux, terminent la série.

Au Nord, la zone, aujourd'hui occupée par le Numidien, montre, dans les Nefza tout au moins, la succession suivante :

Les marnes des passages ont des puissances extrêmement variables. Leur sommet paraît avoir remanié du Crétacé. Les calcaires à globigérines sont lenticulaires et font fréquemment défaut. L'Éocène supérieur est argileux et se charge parfois vers son sommet, de passées glauconieuses. L'Oligocène débute par des micro-brèches lenticulaires noyées dans des argiles et dont la faune est identiques à celle des roches de même nature de la région de bordure.

Par la suite, l'évolution de cette zone prend un caractère absolument nouveau. Alors que sur la bordure sud se déposent des sédiments de plus en plus littoraux, on assiste au Nord à une subsidence rapide. L'Oligocène supérieur à faciès numidien, légèrement transgressif sur sa base ([1]) s'y accumule sous d'énormes épaisseurs. Vers l'Ouest (région de Tabarka), l'Éocène semble plus régulier et plus profond.

Position tectonique. — Ce qui précède implique certaines conclusions.

a. Importance de l'orogénèse maestrichtienne ([2]). — A la fin du Crétacé un important diastrophisme a produit une série de rides. Ces plissements dont on retrouve l'influence dans la zone du « flysch » (Nefza) sont surtout nets sur la bordure Sud des affleurements numidiens. Ils ont abouti à la formation d'anticlinaux étroits, coffrés à voûtes tabulaires, séparés par des synclinaux à fonds plats, originairement assez larges. Déjà sensibles

([1]) C. Gottis, *Comptes rendus*, 236, 1953, p. 2521.

([2]) Phase déjà signalée par J. Flandrin, *Thèse*, Alger, 1948, p. 75-76.

au cours de la sédimentation des marnes de passage, c'est surtout à partir des dépôts des calcaires de l'Éocène et jusqu'à la base de l'Oligocène que les effets des plissements sur la répartition des faciès apparaissent clairement : sédiments littoraux ou lacunes sur les anticlinaux, séries puissantes et monotones dans les synclinaux. Les passages de faciès entre les couches sédimentées sur les hauts-fonds tabulaires et celles des cuvettes sont extrêmement brusques pour les calcaires de l'Éocène. A partir de l'Oligocène les variations sont moins importantes. Cela nous semble dû au fait que la bathymétrie sur les synclinaux en partie comblés par les puissants dépôts de l'Éocène devait être à cette époque, comparable à celle existant au-dessus des anticlinaux. Il n'y avait plus de hauts-fonds séparés, mais une plateforme plus ou moins mamelonnée au niveau des plis. Au Nord, dans la région occupée par le Numidien, la phase anté-éocène a eu une influence comparable sur la stratigraphie, à cela près que les rides formées ont toujours été recouvertes par une hauteur d'eau importante et que l'on n'y observe, jusqu'à l'Oligocène, que des sédiments profonds.

b. Orogénèses post-nummulitiques. — Les plissements qui ont exondé le Numidien semblent s'être produits à l'extrême sommet de l'Oligocène (³). Ces mouvements, ou les orogénèses post-miocènes, ont augmenté l'acuité des rides antérieurement formées. Cela a eu pour résultat, sur la plateforme sud, de faire chevaucher les séries minces des auréoles anticlinales par les puissantes séries des synclinaux qui se sont pincés. Les ruptures ont dû se produire le long des flancs redressés des anticlinaux où existait le brusque changement de faciès. A une plus grande échelle, la bordure de l'énorme masse du « flysch » chevauche la limite nord de la zone des hauts-fonds où l'Oligocène est réduit.

GÉOLOGIE. — *Le Jurassique au Nord du Plateau iranien.* Note (*) de MM. **Raymond Furon** et **Louis-Félicien Rosset**, transmise par M. Pierre Pruvost.

La découverte d'un niveau marin jurassique (Bajocien-Bathonien) au Nord de l'Hindou-Kouch, en Afghanistan, complète la série stratigraphique du Nord du Plateau iranien : Ouralo-Permien à Fusulines, mouvements hercyniens, Trias marin, Lias à charbon et végétaux, Jurassique marin, Crétacé inférieur continental, Crétacé supérieur marin.

A la suite des mouvements hercyniens ayant déterminé des chaînes Nord-Sud décrites par l'un de nous (R. F.), la mer triasique est revenue,

(³) C. Gottis, *Comptes rendus*, 239, 1954, p. 181.

(*) Séance du 12 juillet 1954.

abandonnant des dépôts à Cératites connus maintenant depuis l'Azerbaidjan jusqu'au Pamir. Une régression se manifeste en même temps que du volcanisme. C'est l'époque du dépôt des couches à végétaux et à charbon, tant en Perse qu'en Afghanistan. Le dépôt devait commencer pendant le Rhétien, mais la limite supérieure restait inconnue en Afghanistan.

A l'Ouest, en Perse, le Lias à charbon est recouvert par des dépôts marins, dont les plus anciens sont datés de l'Aalénien par *Harpoceras opalinum* et sont suivis de Bajocien-Bathonien très fossilifères, depuis la zone à *Parkinsonia Parkinsoni* jusqu'à celle à *Oppelia aspidoides*.

Dans l'Est, Sir H. Hayden a trouvé du Callovien, puis les géologues russes, Nalivkin en particulier, ont découvert du Bathonien à *Oppelia fusca* et *Pholadomya Murchisoni* recouvrant les schistes continentaux de Sarikol.

En Afghanistan, l'un de nous (L. F. R.), accompagné de M[lle] D. Le Roy, découvrit le Jurassique marin en juin 1952, dans la localité de Karkar, au Nord de l'Hindou-Kouch, à 445 km au Nord-Nord-Ouest de Kaboul, à 25 km au Nord-Nord-Est de Poul-i-Khomri. Les premiers fossiles découverts furent des *Pholadomya Murchisoni* dont nous avons signalé l'existence. Depuis, de nouvelles récoltes permettent de nouvelles précisions, malgré la difficulté des observations sur le terrain.

L'un de nous (R. F.) a pu déterminer : *Montlivaultia Waterhousi* M.-E. et *M. cyclolitoides* M.-E. et H., *Anabacia* cf. *orbulites* Lamouroux, *Terebratula perovalis* Sow., *Pholadomya Murchisoni* Sow., *Modiola cuneata* Sow., *M. sowerbyana* d'Orb., *Goniomya angulifera* Sow., *Plagiostoma cardiiforme* Sow., *Avicula inornata* T. et J., *Posidonomya alpina* Gras (= *P. ornati* Q.), *Holectypus depressus* Leske, *H. hemisphericus* Ag., *Acrosalenia* cf. *Lamarcki* Desm.

Cette faune appartient certainement à plusieurs niveaux, non encore séparés, mais elle représente très certainement le Bajocien et le Bathonien, depuis la zone à *Parkinsonia Parkinsoni* jusqu'à celle à *Oppelia aspidoides*.

Cette découverte permet de relier les affleurements connus dans l'Ouest à ceux du Pamir et de limiter dans le temps le dépôt des couches à charbon et à végétaux, incontestablement liasique (du Rhétien à l'Aalénien).

Ce Jurassique, épais de 50 m environ, calcaire, est surmonté de 60 m de calcaires sans fossiles, puis le faciès devient argileux et on passe à plusieurs centaines de mètres de dépôts argileux, avec bancs de gypse. C'est un faciès habituel du Crétacé inférieur.

A Poul-i-Khomri, près de l'usine électrique, des calcaires postérieurs aux niveaux gypsifères contiennent des Inocérames du groupe *labiatus* (*Inoceramus* cf. *hercynicus* Petr., d'après M. Sornay qui les a examinés). Il s'agit donc de Turonien supérieur.

La série stratigraphique du Nord de l'Afghanistan se trouve ainsi complétée depuis l'Ouralo-Permien à Fusulines jusqu'au Crétacé supérieur.

OCÉANOGRAPHIE. — *Sur une méthode nouvelle et peu coûteuse de défense contre l'érosion littorale.* Note (*) de MM. **André Rivière** et **Jean Laurent**, présentée par M. Donatien Cot.

Des épis, dont la partie distale est séparée de l'enracinement par un large pertuis permettant le libre jeu des transferts littoraux, peuvent assurer la défense des côtes, même lorsque les épis de type classique sont inefficaces ou même nuisibles (cas de faibles transports littoraux).

L'un de nous a précédemment signalé ([1]) que la côte septentrionale du Golfe de Saint-Tropez est, depuis longtemps, en voie de recul rapide, sous l'effet d'une puissante érosion déclenchée par les prélèvements de sable inconsidérés effectués 30 ans durant, au centre de la baie ou sur sa rive Ouest.

En raison de la faiblesse des apports sédimentaires (alluvions des torrents littoraux et érosion d'une côte rocheuse peu étendue), les transferts littoraux sont peu importants, *conditions particulièrement défavorables* quand les profils littoraux se sont abaissés au-dessous des « profils d'équilibre » naturels, soit par suite d'interventions humaines, soit par suite d'actions océaniques de caractère exceptionnel ([2]). Il en est résulté, que les travaux effectués à plusieurs reprises pour tenter d'enrayer le recul du rivage, et qui consistaient surtout en épis de maçonnerie ou de gabionnage (parfois savamment combinés) se sont soldés par un échec. Très régulièrement, en effet, on pouvait observer un engraissement du flanc est, exposé aux tempêtes du Sud-Est, mais la plage située sous le vent, était l'objet d'une érosion accélérée, qui ne tardait pas à déchausser et à tourner l'enracinement de l'ouvrage désormais inutile et condamné à brève échéance.

Il eut sans doute été possible de résoudre le problème par la construction d'épis hollandais surbaissés, mais ceux-ci sont extrêmement onéreux. Une solution meilleure, à notre avis, eut été la construction d'épis perméables, à massif frontal, tels que ceux qui ont été utilisés pour protéger la côte de Faraman (Camargue) ([3]). Les observations faites par l'un d'entre nous (A. Rivière) conduisent à une troisième solution.

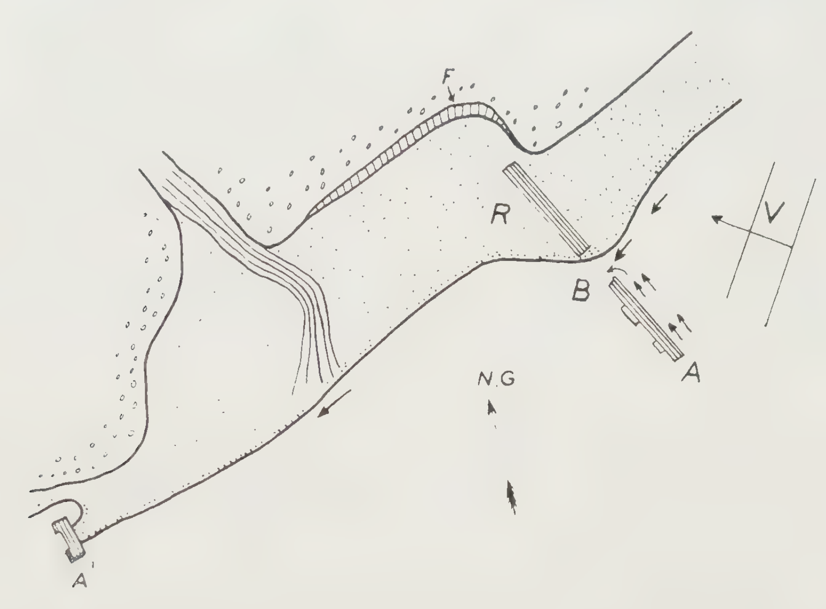
(*) Séance du 12 juillet 1954.

([1]) A. Rivière, *Proceedings of the Third International Congress of Sedimentology*, Groningen-Wageningen-Netherland, 130, 5-12 juillet 1951, p. 211.

([2]) A. Rivière, *Revue générale de l'Hydraulique*, n° 48, novembre-décembre 1948.

([3]) A. Rivière, A. de Rouville, Agricol Jullien et Mme Ch. Razavet, née Ch. Duboul, *Comptes rendus*, 233, 1951, p. 319.

Au cours de l'hiver 1953-1954, la mer a gravement endommagé les ouvrages les plus orientaux du système. Le plus important d'entre eux (*figure*) a été emporté, sur environ 9 m de longueur, à une vingtaine de mètres de son enracinement. L'accumulation des sables au vent de l'ouvrage (côté Est), ne dépasse évidemment pas la brèche, mais l'énorme dépression, jadis creusé par l'érosion sous le vent de l'ouvrage, et qui en



A, Épi primitivement continu; F, Falaise d'érosion en voie de recul rapide avant la rupture de la partie centrale de l'épi; R, Remblayage consécutif à l'ouverture de la brèche B; A', Épi en voie de contournement; V, Sens de propagation des vagues.

menaçait l'enracinement, est complètement comblé : l'ensablement de la partie continentale de l'épi est presque aussi important sous le vent qu'au vent et localement le rivage a cessé d'être attaqué. Les observations faites par houle Sud-Est montrent que le courant de vague habituel assure le remblayage *au vent* de la partie continentale de l'épi, tandis qu'un second courant d'obliquité — portant au rivage — suit la partie distale de l'ouvrage, ramenant *vers le littoral* et *vers la brèche* les sédiments qui, dans le cas des épis classiques, sont entraînés vers le large, et plus ou moins dispersés. Il y a donc une véritable concentration sédimentaire au niveau de la brèche et les sables qui y sont entraînés, passant sous le vent de l'ouvrage, s'y déposent et arrêtent toute action érosive.

De ces observations, il ressort qu'il y aura presque toujours intérêt à constituer les épis en deux tronçons, séparés par une brèche, dont les dimensions seront à déterminer dans chaque cas, ainsi que les longueurs respectives de chacune des parties de l'ouvrage, et éventuellement l'orientation de la partie distale. Les *épis interrompus* doivent constituer un

type nouveau d'ouvrage de protection, moins délicat et moins aléatoire que les épis classiques, et dont les chances d'efficacité sont beaucoup plus grandes (les actions érosives sous le vent étant impossibles). De plus, n'arrêtant pas le transfert littoral, les *épis interrompus* auront aussi l'avantage de ne pas aggraver l'érosion des parties de la côte situées sous le vent des zones protégées.

Enfin, l'action de ce nouveau type d'épi ne paraît impliquer aucun profil particulier, ce qui laissera à l'ingénieur le choix absolu du mode de réalisation matérielle. Ainsi, dans l'ensemble, tout en semblant devoir être aussi efficaces que les coûteux épis hollandais, et convenir tout autant aux zones les plus menacées, le nouveau procédé doit être particulièrement économique.

PHYSIOLOGIE VÉGÉTALE. — *Systématique et biochimie des Amaryllidacées. Le contenu alcaloïdique de* Pancratium maritimum *L.* Note (*) de Mlle **Marie-Louise du Mérac**, présentée par M. Raoul Combes.

L'analyse macrochimique des bulbes de *Pancratium maritimum* L. conduit à y déceler la présence de Lycorine. Cet alcaloïde est important chez les Amaryllidacées en ce qui concerne les rapports de la Biochimie et de la Systématique.

Discerner les traits essentiels des Amaryllidacées, leurs limites et leurs subdivisions naturelles est œuvre délicate. On peut en juger par les divergences que présentent les classifications en usage, établies sur les seules données morphologiques. Tandis que Pax et Hofmann in Engler ne conçoivent pas cette famille de Liliiflores sans la présence d'un ovaire infère et adhérent, Hutchinson la considère comme unifiée d'abord par l'inflorescence ombelliforme terminant une hampe à feuilles toutes radicales. Ce dernier y incorpore ainsi les Allioïdées, malgré leur ovaire généralement libre, et ne conserve des quatre groupes inférovariés admis par Pax que les Amaryllidoïdées. Quelles que soient pour eux les limites de cette famille, les auteurs s'accordent d'ailleurs à en admettre le polyphylétisme. Pour éclairer le systématicien qui, au delà des convergences possibles, cherche à reconnaître les groupes naturels, H. Belval (1) a songé à compléter les enseignements de la Morphologie par ceux de la Biochimie. Continuant des recherches de cet ordre (2), nous apportons ici, avec l'étude de *Pancratium maritimum* L. (Amaryllidoïdées Eucharidinées) de nouvelles

---

(*) Séance du 12 juillet 1954.

(1) *Bull. Soc. Chim. Biol.*, 19, 1937, p. 1158, et 21, 1939, p. 294; *Bull. Soc. Bot. Fr.*, 85, 1938, p. 486.

(2) M.-L. Rubat du Mérac, *Thèse*, Paris, 1949.

données biochimiques concernant la sous-famille la mieux caractérisée morphologiquement.

Bien reconnaissable, de juillet à septembre, à ses ombelles dont les fleurs blanches et odorantes s'ornent d'une paracorolle staminale *P. maritimum* affectionne les sables du littoral méditerranéen et joue, dans ces terrains meubles, un rôle fixateur par ses importants groupes de bulbes tuniqués. L'étude des principales substances contenues dans ces organes fait l'objet du présent travail. Nos analyses ont porté sur de nombreux bulbes récoltés à l'état de repos végétatif, en trois localités : Ile Rousse (Corse), juillet 1950; étang du Canet (Pyrénées-Orientales), août 1951; Saint-Aygulf (Var), novembre 1951. Incinérés, ceux-ci laissent peu de cendres (4 % du sec), riches en Ca et en Mg. Parmi leurs caractères biochimiques importants, retenons ici :

1° *leur aptitude à synthétiser des alcaloïdes du groupe phénanthridine*;

2° *la multiplicité des glucides qu'ils élaborent.*

Nous envisageons, dans ce qui suit, le premier de ces caractères, le second fera l'objet d'une publication ultérieure.

Les bulbes étudiés nous ont fourni 2,9 % du sec en alcaloïdes totaux, extraits par l'acétate d'éthyle, et dont la fraction la moins soluble cristallise. C'est une base lévogyre fondant avec décomposition vers 275°, difficile à dissoudre, même à chaud, dans l'eau et l'alcool, pratiquement insoluble à froid dans les solvants neutres. Elle donne avec les acides des sels solubles : le chlorhydrate forme des houppes d'aiguilles brillantes ($[\alpha]_D = +13$, F 218-219°), le picrate, des tables jaunes (F 220-221°). En liqueur acide, elle précipite les réactifs de Bertrand, de Mayer, de Dragendorff et prend, avec le réactif de Froede, une teinte verte virant au bleu. SO_4H_2 ou NO_3H concentrés ainsi que le réactif d'Erdmann ou MnO_4K en solution sulfurique font apparaître des colorations jaunes, tandis que l'eau de Br développe peu à peu une belle fluorescence bleue. Ce sont autant de caractères permettant d'identifier l'alcaloïde de *P. maritimum* à la *lycorine* décrite par Morishima, Ewins, Asahina et Sugii à propos de *Lycoris radiata* et de *Narcissus pseudo Narcissus*, par Gorter ([3]) pour plusieurs autres Amaryllidoïdées et pour laquelle Kondo ([4]) propose une formule à noyau phénanthridine.

Aux données acquises, ajoutons ici quelques précisions sur les propriétés cristallographiques de l'alcaloïde de *P. maritimum*. La base, déplacée de ses sels par les alcalis, apparaît en cristaux arborescents ou en petites mâcles (*fig.* 1), nous l'avons ainsi purifiée à partir de son chlorhydrate. Traitée par l'alcool aqueux bouillant, elle recristallise en prismes réfringents

---

([3]) *Bull. Jard. Bot. Buitenzorg*, 3e série, 1, 1919, p. 352; 2, 1920, p. 1 et 331.

([4]) *Ber. d. Chem. Gesells*, 73, 1940, p. 1424.

(*fig.* 2), orthorhombiques ([5]), biaxes positifs (2 V voisin de 60°), à forte biréfringence maxima (n_p 1,57, n_g 1,71) et allongement généralement positif. Un spectre de poudre (Debye et Scherrer) a été réalisé, dont une copie existe au laboratoire de minéralogie de la Sorbonne.

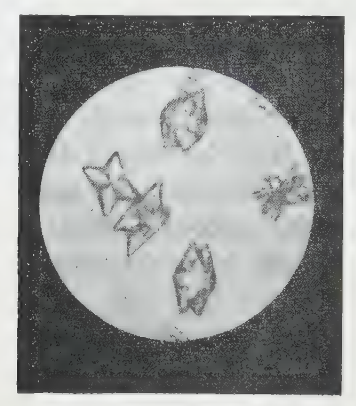


Fig. 1 (× 250).

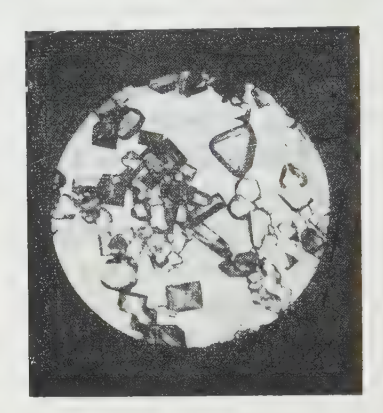


Fig. 2 (× 18).

Voilà donc un nouvel exemple de la présence de *lycorine* chez une Amaryllidacée. Il est remarquable que les espèces — une trentaine — où l'on connaît déjà l'existence de lycorine ou d'alcaloïdes chimiquement très proches de celle-ci, appartiennent aux Amaryllidoïdées exclusivement et comptent des représentants de toutes les tribus de cette sous-famille (mises à part les Ixoliriées monogénériques encore non étudiées).

CHIMIE VÉGÉTALE. — *La raumitorine et la sérédine, deux nouveaux alcaloïdes, isolés des racines de* Rauwolfia vomitoria *Afz.* Note de MM. **Jacques Poisson, Alain Le Hir, Robert Goutarel** et **Maurice-Marie Janot**, présentée par M. Paul Lebeau.

La raumitorine $C_{22}H_{28}O_4N_2$ et la sérédine $C_{23}H_{30}O_5N_2$ sont deux nouveaux alcaloïdes indoliques qui peuvent être séparés par chromatographie des bases faibles retirées des racines de *Rauwolfia vomitoria* Afz.

Trois alcaloïdes cristallisés avaient été précédemment caractérisés dans les racines de *Rauwolfia vomitoria* Afz. : l'ajmaline, l'alstonine ([1]) et la réserpine ([2]). Ces trois bases avaient été retirées d'autres espèces de *Rauwolfia* ou en ce qui

---

([5]) Nous devons à M. Bordet l'étude optique de ces cristaux.

([1]) E. Schlittler, H. Schwarz et F. Bader, *Helv. chim. Acta*, **35**, 1952, p. 271.

([2]) J. Poisson, A. Le Hir, R. Goutarel et M.-M. Janot, *Comptes rendus*, **238**, 1954, p. 1607.

concerne l'alstonine d'une Apocynacée voisine : *Alstonia constricta* F. Muell. Les deux alcaloïdes qui font l'objet de la présente Note n'ont pas à notre connaissance été signalés et nous proposons de les dénommer respectivement raumitorine et sérédine. Ils sont séparés par chromatographie sur alumine de la fraction des bases faibles solubles dans le benzène retirées soit des racines entières, soit des écorces de racines de *Rauwolfia vomitoria* Afz. Apocynacée africaine. La raumitorine est éluée dans les fractions benzéniques de tête (avant la réserpine) et la sérédine est obtenue par élution à l'acétone après lavage de la colonne par du benzène-acétone 9-1.

La *raumitorine* F 138°, $[\alpha]_D^{20} + 60°$ (chloroforme, $c = 0,54$) cristallise dans le méthanol en belles aiguilles blanches peu solubles dans le méthanol et l'éthanol, très solubles dans l'acétone, l'éther et le chloroforme. Elle répond à la formule brute $C_{22}H_{28}O_4N_2$, trouvé %, C 68,75; H 7,02; N 7,25; OCH_3 16,0; calculé %, C 68,72; H 7,34; N 7,29; $2\,OCH_3$ 16,0.

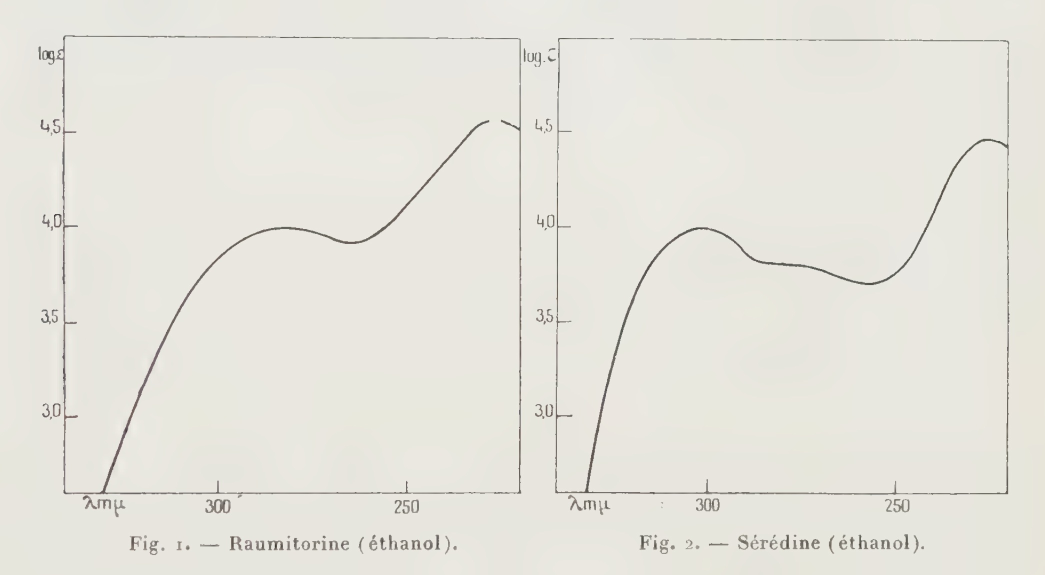


Fig. 1. — Raumitorine (éthanol). Fig. 2. — Sérédine (éthanol).

Le spectre ultraviolet (*fig.* 1) montre à 280 mμ la bande d'absorption des dérivés indoliques, ainsi qu'une absorption dans la région de 250 mμ caractéristique d'un enchaînement R—OOC—C=C—OR' ([3]). Ce spectre est très voisin de celui de l'aricine ([4]) alcaloïde retiré de *Cinchona Pelletieriana* Wedd., l'élargissement de la bande à 280 mμ pouvant être rapporté à la présence sur le cycle indolique d'un groupe méthoxy en position 4 ou 5 ([5]). Le spectre infrarouge est caractérisé par la présence de la vibration OH ou NH dans la région de 3 μ et de deux fortes bandes dans la région de 6 μ : la bande ester à 5,89 μ

([3]) M.-M. Janot et R. Goutarel, *Bull. Soc. chim.*, **18**, 1951, p. 587.

([4]) *Ibid.*, *Comptes rendus*, **229**, 1949, p. 724.

([5]) R. Goutarel, *Thèse doctorat ès sciences*, Paris, 1954.

et la bande C=C à 6,17 μ confirment la présence de l'enchaînement R—OOC—C=C—O—R'.

La *sérédine*, F 291°, $[\alpha]_D^{20} -1 \pm 1°$ (chloroforme, $c = 0,43$) cristallise dans le méthanol en petits prismes blancs qui peuvent être sublimés dans le vide poussé à 250°. Elle est très peu soluble dans le méthanol, l'éthanol ainsi que dans l'acétone et le chloroforme. Elle répond à la formule brute $C_{23}H_{30}O_5N_2$, trouvé %, C 66,50; H 7,34; N 6,64; OCH_3 22,5; calculé %, C 66,64; H 7,30, N 6,76; OCH_3 22,4. Le spectre ultraviolet (*fig.* 2) est celui des dérivés du méthoxy-6 indol, il est très voisin de celui du réserpate de méthyle (6).

Le spectre infrarouge montre vers 3 μ la bande OH ou NH et une seule bande à 5,87 μ correspondant vraisemblablement à un groupe ester. L'espèce africaine *Rauwolfia vomitoria* Afz. se différencie donc de l'espèce indienne *Rauwolfia serpentina* Benth. ainsi que de l'espèce américaine *Rauwolfia heterophylla* Rœm. et Schult. par la présence de deux nouveaux alcaloïdes : la raumitorine et la sérédine. Les premières indications sur la constitution de ces alcaloïdes permettent de penser que comme la plupart des alcaloïdes des *Rauwolfia*, ils dérivent biogénétiquement de la condensation du tryptophane et de la dihydroxyphénylalanine.

PHYSIOLOGIE. — *Différence d'activité physiologique entre des formes isomériques du galactose.* Note M. **Paul Fournier**, présentée par M. Robert Courrier.

L'activité biologique du galactose paraît dépendre de la forme isomérique qu'il revêt et c'est le β-galactose qui semble responsable de l'effet remarquable du lactose sur l'ossification.

Des études récentes fondées sur des conceptions nouvelles du métabolisme calcique et de la physiologie de l'os nous ont conduit à montrer que le lait exerce un effet protecteur vis-à-vis de la résorption du squelette de la Ratte allaitante et que cet effet doit être rapporté au lactose (1).

Le lactose intervient efficacement dans d'autres conditions de crise osseuse : parathyroïdectomie (2), rachitisme (3), (4), croissance (5). Mais l'effet favorable du lactose sur le squelette du Rat disparaît quand on remplace le lactose par la moitié de son poids de galactose (6). Ce qui

(6) A. Hofmann, *Helv. chim. Acta*, 37, 1954, p. 849.

(1) *Comptes rendus*, 238, 1954, p. 270, 391 et 509.
(2) L. Dragstedt et S. Peacock, *Amer. J. Physiol.*, 64, 1923, p. 424.
(3) O. Bergeim, *J. Biol. Chem.*, 70, 1926, p. 35.
(4) O. Kline, J. Keenan, C. Elvehjem et E. Hart, *J. Biol. Chem.*, 98, 1932, p. 121.
(5) A. Harper, M. Katamanga et B. Jelinek, *Canad. J. Med. Sc.*, 30, 1952, p. 572.
(6) J. Outhouse, J. Smith et J. Twomey, *J. Nutr.*, 15, 1938, p. 257.

semble indiquer que l'action du lactose ne peut s'expliquer par un métabolisme intermédiaire particulier découlant de sa constitution. Et l'on admet que ce glucide améliore très indirectement la condition de l'os, l'absorption de Ca se trouvant favorisée par l'acidification du milieu intestinal consécutive à son ingestion. Mais cette explication ne convient pas à Elvehjem et ses collaborateurs [4], à C. Robinson et C. Duncan [7] non plus qui, cependant, n'en proposent pas d'autre.

Dans le but d'étudier les raisons de l'action du lactose, des Rats albinos de 50 g sont répartis en quatre lots de six animaux. Les Rats du lot I reçoivent à volonté une quantité contrôlée d'un régime témoin dont la composition centésimale est la suivante : amidon 85,5; huile d'arachide 8; levure sèche 3; mélange salin 3; O_2Ti 0,5. Le mélange salin contient pour 100 parties : CO_3Ca 45; PO_4H_2K 26; Cl K 13,2; Cl Na 8,5; hydrocarbonate de Mg 3; $SO_4Mg\,7\,OH_2$ 2; oxalate ferreux 2; F Na 0,13; $SO_4Cu\,5\,OH_2$ 0,13; alun de K cristallisé 0,025; IK 0,01; SO_4Mn 0,005.

Les régimes des Rats des autres lots ne diffèrent du précédent que par la substitution : de 12 % de lactose (lot II), de 6 % (lot III) ou de 20 % (lot IV) de galactose, à des proportions équivalentes d'amidon. Ces régimes sont préparés à raison d'une partie de poudre pour deux parties d'eau.

Dès le troisième jour d'expérience, les fèces et les urines sont recueillies séparément; leur teneur en Ca est déterminée. Le galactose est dosé dans les urines d'après leur pouvoir réducteur et rotatoire. Les quantités journalières moyennes de Ca ingéré et retenu, de galactose ingéré et urinaire, les coefficients d'utilisation correspondant à ces valeurs sont consignés dans un tableau.

		Ca (mg).		Galactose (g).		Coefficient d'utilisation (%).	
Lot.	Régime.	ingéré.	retenu.	ingéré.	urinaire.	Ca.	Galactose.
I.	Témoin	42,6	16,5	—	—	38,7	—
II.	Lactose 12 %	36	20,5	0,42	0,014	57	97
III.	Galactose 6 %	39	16,6	0,45	0,24	43	58
IV.	» 20 %	44,4	27,7	1,7	0,94	62	45

En prenant pour terme de comparaison les résultats fournis par les Rats au régime témoin, nous constatons que l'administration de 6 % de galactose n'améliore pas notablement l'utilisation du Ca. Par contre, l'introduction de 12 % de lactose ou de 20 % de galactose provoque un accroissement important des coefficients d'utilisation de Ca.

Nous pensons que ces faits sont en rapport avec les formes isomériques du galactose. Par hydrolyse, le lactose ne fournit que du β-galactose

(7) *J. Biol. Chem.*, **92**, 1931, p. 435.

lequel ne subit pas immédiatement la mutarotation [8]. Tout autrement se présentent les solutions aqueuses de galactose où l'on a reconnu, trois et peut-être quatre isomères [9]. Ces considérations nous ont conduit à introduire dans le régime IV plus de trois fois plus de galactose qu'il n'était nécessaire pour remplacer celui qui se trouve dans le régime II sous forme de lactose. Nous tendions ainsi à égaliser les quantités de β-galactose administrées aux animaux. Dans de telles conditions l'effet du lactose et du galactose sur l'utilisation du Ca est semblable.

Cette conception d'une activité biologique particulière au β-galactose trouve un appui dans l'étude de l'excrétion urinaire. Les pouvoirs rotatoires et réducteurs des urines des Rats qui reçoivent le lactose sont très faibles. Ainsi le galactose ingéré sous forme de lactose est complètement utilisé. Par contre les animaux dont le régime renferme 6 ou 20 % de galactose éliminent de 42 à 55 % des quantités ingérées. Ces faits semblent indiquer aussi que le β-galactose est totalement employé, alors que les autres formes, mal utilisables, sont excrétées.

PHYSIOLOGIE. — *Sur la variation de composition du muscle et du foie au cours du développement du Lapin.* Note de M. **Josef Hrachovec**, présentée par M. Robert Courrier.

Au cours du développement le poids du tissu musculaire augmente relativement plus rapidement que celui de l'animal total; on observe une évolution inverse pour le foie. La comparaison de la composition chimique montre que cet accroissement de la masse musculaire est dû principalement à une augmentation des protéines. Il en résulte une modification profonde et continue de la concentration des autres constituants.

Dans une Note précédente nous avons étudié les variations de la composition du foie au cours du développement du Lapin [1]. Nous exposons ici une partie des résultats que nous a fournis l'analyse du tissu musculaire.

Nous avons analysé des foies et des muscles de Lapins dès le 21e jour de la vie embryonnaire jusqu'à l'âge adulte. Les lipides ont été extraits par l'alcool bouillant suivant la méthode de Kumagawa. Sur l'extrait, repris par le benzène anhydre, nous avons dosé le phosphore lipidique par molybdomanganimétrie et le cholestérol libre par pesée du complexe de digitonine. Après une extraction du résidu dégraissé par l'acide trichloracétique froid à 5 % pour enlever les composés phosphoriques acidosolubles, les acides nucléiques ont été extraits par l'acide trichloracétique à 5 % pendant 15 à 20 mn cette fois à 90° C. L'acide désoxyribonucléique a été dosé par colorimétrie à la diphénylamine. Le résidu, lavé à l'alcool absolu, centrifugé et séché à l'étuve à poids constant, nous fournit les protéines dont nous avons dosé l'azote total par la méthode de Kjeldahl.

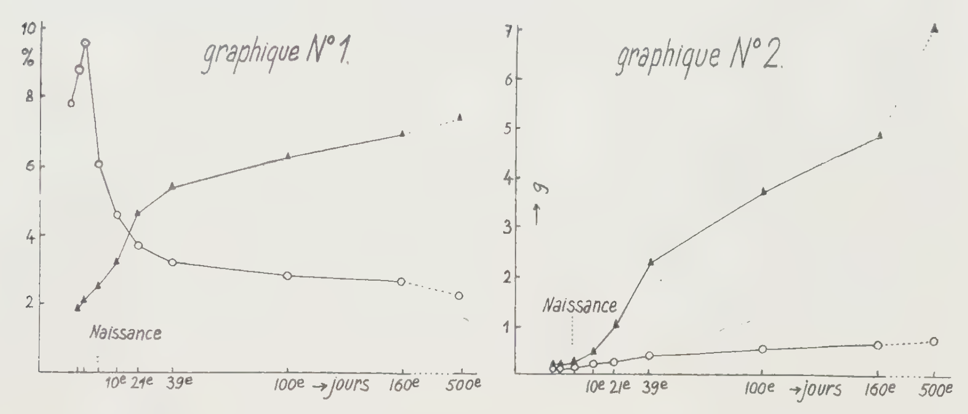
---

(8) G. Smith et T. Lowry, *J. Chem. Soc. London*, 1928, p. 666.

(9) C. Ruber, J. Minsaas et R. Lyche, *J. Chem. Soc. London*, 1929, p. 2173.

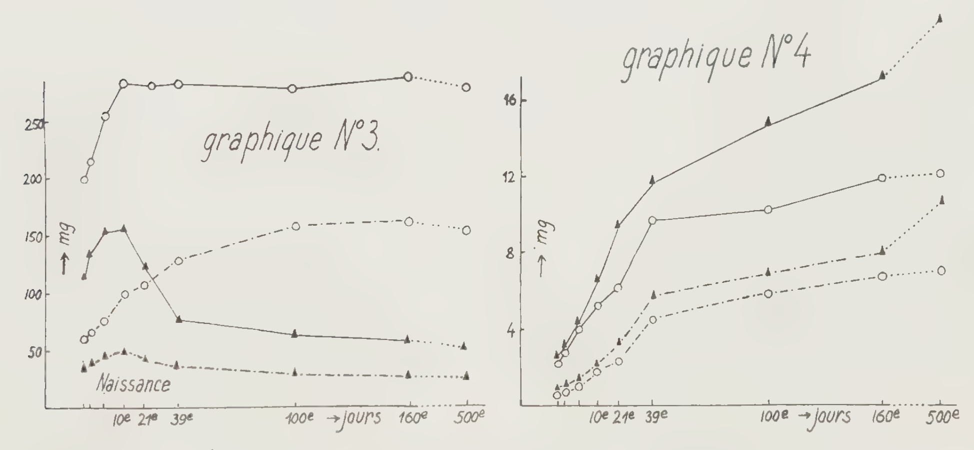
(1) J. Hrachovec, *Comptes rendus*, 237, 1953, p. 1774.

Le graphique n° 1 indique les variations du poids du foie et du poids de la musculature d'un membre inférieur par rapport au poids du corps du Lapin au cours du développement. On voit que les muscles du membre inférieur représentent un pourcentage de plus en plus important du poids du corps : ce



Graphique 1. — Évolution du rapport du poids du tissu au poids de l'animal ; pour le foie (OOOO) et le muscle (▲▲▲▲).

Graphique 2. — Évolution des protéines (en g) pour 1 mg de phosphore désoxyribonucléique dans le foie (OOOO) et dans le muscle (▲▲▲▲).



Graphique 3. — Évolution du cholestérol libre (———) et du phosphore lipidique (-.-.-) en mg/100 g frais de foie (OOO) et de muscle (▲▲▲).

Graphique 4. — Évolution du cholestérol libre (———) et du phosphore lipidique (-.-.-) en mg/1 mg de phosphore désoxyribonucléique dans le foie (OOO) et dans le muscle (▲▲▲).

pourcentage est quatre fois plus élevé chez l'adulte (7,5 %) que chez l'embryon du 21ᵉ jour (1,8 %); on observe le contraire dans le cas du foie : son poids relatif est maximum vers le 24ᵉ jour de la vie embryonnaire (9,5 à 10 %) et diminue constamment jusqu'à l'âge adulte (2,1 à 2,3 %).

Si l'on exprime les teneurs en phosphore lipidique et cholestérol libre en milligrammes pour 100 g de muscle et de foie frais (graphique n° 3) on voit

que l'évolution de ces deux composés est à peu près parallèle dans chacun des tissus. Th. Cahn et Bonot, dans leur étude sur le développement embryonnaire du Poulet, avaient observé un fait analogue ([2]). Les taux de ces composés augmentent dans les deux tissus pendant une période qui s'étend jusqu'à une ou deux semaines après la naissance; à partir de cette date leurs taux diminuent dans le muscle alors qu'ils continuent à augmenter dans le foie pour atteindre à l'âge adulte des valeurs cinq fois plus élevées que dans le muscle.

Les modalités du changement de la composition chimique de ces deux tissus apparaissent différemment si l'on exprime la teneur en phosphore lipidique et cholestérol libre par rapport à l'acide désoxyribonucléique du tissu correspondant. La concentration de ce dernier composant est en effet souvent considérée comme constante pour un noyau et, par suite, pour une cellule d'une espèce donnée ([3]). Présentée sous cette forme (graphique n° 4), on note que l'évolution du phosphore lipidique du foie est à peu près paralllèle à celle du muscle et qu'il en est sensiblement de même pour le cholestérol libre du foie et du muscle.

L'évolution différente du taux des constituants lipidiques du foie et du muscle (graphique n° 3) ainsi que l'accroissement si rapide du tissu musculaire (graphique n° 1) trouvent en partie leur raison dans un enrichissement continu de la cellule musculaire en protides comme le montrent les variations du rapport protéines/acide désoxyribonucléique (graphique n° 2).

Cette étude nous montre que la composition chimique des tissus du lapin évolue sans cesse et ceci, jusqu'à un âge très avancé. Les divers composés évoluent dans un tissu donné d'une façon très différente. Exprimés en pourcent du poids frais, les taux du phosphore lipidique et du cholestérol libre du foie et du muscle varient dans un sens opposé; rapportés à l'acide désoxyribonucléique correspondant, ces deux constituants lipidiques évoluent pratiquement parallèlement dans ces deux tissus. La chute continue du taux des constituants lipidiques du muscle est due principalement à un enrichissement continu en protéines.

PHYSIOLOGIE. — *Composition des gaz de digestion chez les Ruminants.* Note de M. **Marcel Chaigneau** et Mme **Geneviève Charlet-Lery**, présentée par M. Maurice Lemoigne.

L'analyse des gaz de fermentation des ovins soumis à un régime alimentaire classique n'a pas permis de déceler la présence d'éthane soit dans les gaz prélevés directement dans la panse, soit dans les gaz prélevés dans l'anse iliaque.

([2]) Th. Cahn et A. Bonot, *Ann. Physiol. Physicoch. biol.*, 4, 1928, p. 399.

([3]) A. Boivin, R. Vendrely et C. Vendrely, *Comptes rendus*, 226, 1948, p. 1061; J.-N. Davidson et J. Leslie, *Biochim. et Biophysic. acta*, 7, 1951, p. 413.

La fermentation des glucides dans la panse des ruminants entraîne un abondant dégagement gazeux dont les multiples aspects ont été étudiés; la composition du gaz de panse en fonction des facteurs pouvant l'influencer a, en particulier, donné lieu à plusieurs travaux (1), (2).

Les gaz formés sont essentiellement l'anhydride carbonique et le méthane. On trouve, en outre, de l'azote et de l'oxygène qui proviennent de l'air avalé en même temps que les aliments; et, dans des conditions bien précisées, de l'hydrogène sulfuré et de l'hydrogène.

Mollgaard et Moustgaard (3), constatant que lors de la combustion des gaz de panse, le rapport entre la contraction volumétrique du mélange gazeux étudié et le volume d'anhydride carbonique formé ne correspond pas à la seule combustion du méthane, émettent l'hypothèse que les gaz combustibles sont un mélange de méthane et d'éthane. Au cours d'études de calorimétrie indirecte, J. Moustgaard (4) admet comme normale la présence d'éthane qui se trouve ainsi signalée, pour la première fois, dans les gaz émis par les ruminants.

Seul un dosage direct d'éthane devait permettre de contrôler cette hypothèse.

Les essais entrepris à cet effet ont été conduits sur ovins. Les gaz ont été recueillis par aspiration grâce à un déplacement de mercure, dans une ampoule en verre munie d'un tube en caoutchouc à lumière très étroite. Dans le cas de gaz intestinaux, le tube est introduit directement dans l'intestin, par l'anus; dans le cas de gaz de rumen, le tube est relié à l'orifice d'une fistule artificielle pratiquée dans la panse. On évite ainsi la dilution qui se produit dans les expériences réalisées en cage à confinement, ce qui conduit à des résultats plus certains.

Après transvasement sur la cuve à mercure, les analyses de gaz sont faites selon la méthode de fractionnement de P. Lebeau et A. Damiens (5). Cette méthode a été choisie parce qu'elle permet de séparer, avec certitude, le méthane de l'éthane. Les résultats obtenus sont les suivants :

	% en volume		
	I.	II.	III.
Anhydride carbonique	9,4	10,2	34,0
Méthane	50,6	51,9	19,7
Azote	40,0	37,9	39,2
Oxygène	0	0	7,1
Hydrogène	0	0	0
Hydrogène sulfuré	0	0	0
Éthane	0	0	0

(1) A. F. Pilgrim, *Austr. J. Sci. Res.*, (B), 1, 1948, p. 130.

(2) L. E. Washburn, S. Brody, *Missouri Agr. Exp. Sto. Bull*, 1937, p. 263.

(3) H. Møllgaard, Copenhague, Communication personnelle.

(4) 240 *Beretning fra forogslaboratoriet*, 1949.

(5) *Ann. Caimie*, 9e série. 8, 1917, p. 256.

Les analyses I et II sont celles de gaz intestinaux d'un sujet ayant reçu, depuis quinze jours, deux repas par jour constitués par du foin de luzerne et du marc de pomme sec, le prélèvement étant effectué entre deux repas. L'analyse III est celle du gaz de rumen d'un sujet alimenté deux fois par jour au foin de luzerne; dans ce cas, l'échantillon a été prélevé quinze heures après le dernier repas.

Les conditions dans lesquelles nous avons opéré (gaz recueillis directement) nous permettent de conclure que ni les gaz intestinaux, ni les gaz de rumen ne renferment d'éthane. Ces résultats sont d'ailleurs en accord avec ceux de la majorité des auteurs qui ont étudié les phénomènes digestifs chez les Ruminants (6). Nous rappelons, en outre, que la présence d'éthane n'a pas été constatée dans les produits de digestion de la cellulose par les bactéries (7).

ENDOCRINOLOGIE. — *Effet combiné de l'insuline et de l'adrénaline sur la production calorique et la prise de nourriture du Lapin.* Note (*) de MM. **Théophile Cahn** et **Jacques Houget**, présentée par M. André Mayer.

L'administration simultanée d'insuline et d'adrénaline se répercute sur la prise de nourriture et amène une augmentation des échanges dont l'origine doit se trouver dans la stimulation spécifique de réactions de transformation métaboliques.

Chez le Lapin l'alimentation entraîne une augmentation des échanges qui, avec une nourriture abondante, peuvent dépasser de 40 % ceux du jeûneur. Étudiant l'intervention possible de diverses hormones dans le déterminisme physiologique de ce phénomène, nous avons constaté : α. que l'adrénaline fait disparaître l'appétit d'autant plus longtemps que la dose est plus forte : avec 20 γ/kg l'animal cesse complètement de manger pendant 3 h et avec 500 γ pendant 7 h; β. que l'insuline stimule l'appétit : avec 2 unités par kg la prise de nourriture peut augmenter de 75 %. Ces changements importants de l'alimentation entraînent naturellement de fortes variations de la production calorique des animaux, et il est souvent difficile de décider si en plus de leur action sur la prise de nourriture, les hormones envisagées ont une action directe sur la dépense énergétique. Pour pouvoir en juger l'animal doit dans la mesure témoin absorber une quantité d'aliments identique à celle prise pendant l'expérience proprement dite. En opérant ainsi nous avons observé que l'insuline

---

(6) E. G. Ritzman, F. G. Benedict, *Nutritional physiology of the adult ruminant*, *Carnegie Inst.* Washington, 1938.

(7) Y. Khouvine, *Cellulose et bactéries; décomposition et synthèse*, Paris, Hermann et Cie, éd.

(*) Séance du 12 juillet 1954.

fait augmenter la dépense énergétique de quelques pourcents et que l'adrénaline a une action un peu plus forte. Ainsi ces deux hormones exercent un effet opposé sur la prise de nourriture et stimulent néanmoins les échanges, mais l'augmentation provoquée, tant chez le jeûneur que chez l'animal nourri, est loin d'atteindre celle déclenchée par l'alimentation.

L'effet produit par les hormones est d'ordre métabolique spécifique comme l'attestent les changements du quotient respiratoire qui a une tendance à augmenter après l'administration d'insuline et qui diminue fortement après l'injection d'adrénaline. Nous avons cherché à analyser plus profondément l'action de ces hormones en les administrant simultanément.

Nous utilisons dans nos expériences des lapins mâles de race Zoo pesant de 3,5 à 4 kg et nous effectuons des mesures d'échanges continues pendant 24 h en séparant deux périodes : de 7 et de 17 h. Cette méthode montre que la production calorique d'un animal donné est très constante d'un jour à l'autre.

Nous rapportons dans le tableau ci-contre les résultats obtenus sur deux lapins alimentés recevant par kilogramme deux unités d'insuline et simultanément 55 ou 200 γ d'adrénaline. Avec la faible dose d'adrénaline l'animal absorbe pratiquement la même quantité d'aliments que pendant la période témoin ; l'action stimulante de l'insuline sur la prise de nourriture a donc contrebalancé l'effet déprimant de l'adrénaline. Avec la forte dose d'adrénaline il n'en a pas été de même, et pendant les 7 h suivant les injections l'animal a réduit de plus de moitié son absorption de nourriture. Pourtant dans les deux cas la dépense énergétique des animaux, pendant les sept premières heures d'action des hormones, dépasse d'environ 15 % les valeurs témoins de l'animal nourri et l'augmentation est en fait beaucoup plus importante chez l'animal qui mange moins.

	Mesures des 7 premières heures.			Mesures des 17 heures consécutives.			Total des 24 heures.	
	Calories			Calories			Calories	
Hormones administrées par kg/animal.	absorbées totales.	produites par kg/heure.	Q. R.	absorbées totales.	produites par kg/heure.	Q. R.	absorbées totales.	produites totales.
0	170	3,25	0,927	184	3,03	0,894	354	272
Deux unités d'insuline	180	3,69	0,921	185	3,01	0,874	365	283
+ 55 γ d'adrénaline	+ 5%	+ 13,5%	–	–	– 0,5%	–	+ 3%	+ 4%
0	307	3,38	0,977	211	3,19	0,926	518	323
Deux unités d'insuline	129	3,83	0,928	299	3,14	0,926	428	335
+ 200 γ d'adrénaline	– 58%	+ 14%	–	+ 40%	– 1,5%	–	– 17%	+ 3,5%

Ce résultat montre que les effets stimulants de l'insuline et de l'adrénaline se sont non seulement additionnés mais encore amplifiés et que la surproduction de chaleur qu'entraîne l'alimentation peut être encore notablement augmentée par l'action combinée des deux hormones. Pendant les 17 h suivantes du cycle de la journée, on observe une diminution compensatrice des échanges de telle

sorte que la production calorique de 24 h se retrouve à peu près inchangée. La valeur du quotient respiratoire montre que l'augmentation des échanges s'est faite dans un cas sans aucun changement apparent de la nature du combustible et dans le second cas avec un changement léger.

Ainsi, lors de l'injection simultanée d'insuline et d'adrénaline, les effets opposés de ces deux hormones sur la prise de nourriture se neutralisent plus ou moins complètement tandis que leurs faibles effets de stimulation des échanges s'additionnent et s'amplifient, au point que l'augmentation obtenue peut atteindre presque l'ordre de grandeur de celle que provoque la prise de nourriture, et ceci bien que l'alimentation ait amené les échanges largement au-dessus du niveau du jeûne. Dans les conditions de sécrétion physiologique l'action de ces hormones doit être plus efficace et l'on peut conclure qu'elles prennent une part importante dans l'orientation des transformations métaboliques qui suivent l'alimentation et qui se soldent par une augmentation marquée de la production calorique des animaux.

ENDOCRINOLOGIE. — *Sur l'existence d'un état humoral apte à assurer la croissance chez le Rat adulte et senescent.* Note de MM. **Henri Hermann** et **Jean-François Cier**, présentée par M. Robert Courrier.

Les greffes effectuées sur des rats d'âges différents démontrent qu'il existe toujours dans le milieu intérieur des facteurs capables d'assurer la croissance d'un greffon jeune dont le potentiel est en conséquence intact. Ce n'est donc ni à la disparition de facteurs humoraux ni à leur neutralisation par des antihormones qu'est dû l'arrêt du développement statural et pondéral à l'âge adulte.

Dans sa thèse, P. Bert (1866) rapporte que, chez le jeune Rat, des fragments de queue isolés, greffés sous la peau, continuent à vivre et à se développer.

Ces expériences mettaient déjà en évidence l'importance des facteurs humoraux dans les phénomènes de croissance (1). Si l'existence de ceux-ci apparaît comme indiscutable chez l'individu jeune, il n'en est plus de même chez l'adulte et le problème de leur existence se rattache à celui de l'arrêt inéluctable de la croissance. Faut-il en particulier admettre une modification du milieu humoral dont les facteurs de croissance deviendraient progressivement insuffisants ou seraient neutralisés, spécialement pour ceux de nature protidique, par l'apparition d'antihormones, selon la réaction générale antigène-anticorps ?

C'est en reprenant la technique expérimentale de P. Bert qu'il nous est aujourd'hui possible d'apporter une réponse à cette deuxième éventualité, réponse tout au moins valable pour le Rat blanc, souche Wistar.

(*) Séance du 12 juillet 1954.

(1) Elles permettent également d'éliminer l'intervention du système nerveux.

Des fragments de queue, exactement mesurés à 40 mm, prélevés sur des rats jeunes âgés d'une vingtaine de jours et pesant de 25 à 30 g, sont écorchés puis greffés sous la peau du dos soit de rats de même âge (lot n° 1, greffes jeune sur jeune), soit de rats adultes, âgés de 100 à 200 jours et pesant de 150 à 250 g (lot n° 2, greffes jeune sur adulte), soit de rats mâles très vieux, âgés de plus de 400 jours et pesant de 300 à 330 g (lot n° 3, greffes jeune sur vieux).

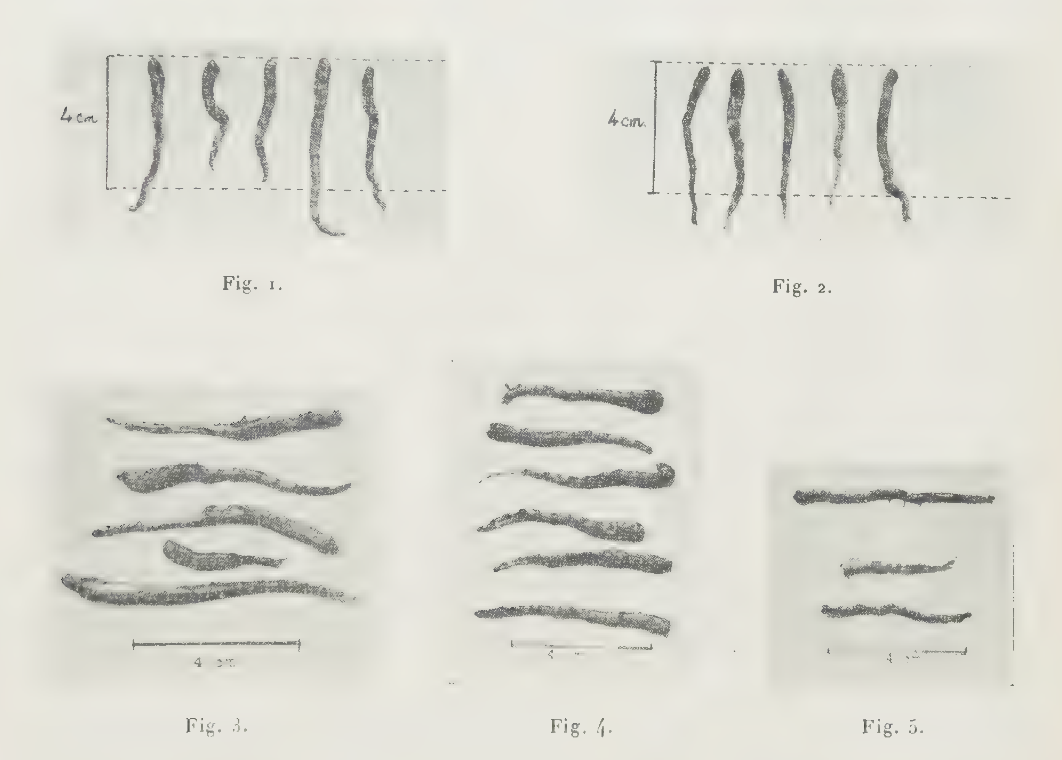


Fig. 1. Fig. 2.

Fig. 3. Fig. 4. Fig. 5.

Fig. 1. — Queue de jeune Rat greffée sous la peau d'un Rat vieux. Prélèvement du greffon : entre 120 et 150 jours plus tard. Longueur initiale du greffon : 4 cm.

Fig. 2. — Queue de jeune Rat greffée sous la peau d'un Rat vieux. Prélèvement du greffon : entre 90 et 120 jours plus tard. Longueur initiale du greffon : 4 cm.

Fig. 3. — Queue de jeune Rat greffée sous la peau d'un jeune Rat. Prélèvement au bout de 7 mois 25 jours. Longueur initiale du greffon : 4 cm.

Fig. 4. — Queue de jeune Rat greffée sous la peau d'un jeune Rat. Prélèvement au bout de 2 mois 29 jours. Longueur initiale du greffon : 4 cm.

Fig. 5. — Queue de jeune Rat greffée sous la peau d'un Rat adulte. Prélèvement au bout de 7 mois 20 jours. Longueur initiale du greffon : 4 cm.

Les greffons sont ensuite prélevés trois à six mois plus tard, tous les animaux ayant été conservés dans des conditions identiques et ayant en particulier reçu la même alimentation.

Il a été constaté les faits suivants :

1° Dans les trois types d'expériences, on assiste à une croissance du greffon, aussi bien en longueur qu'en épaisseur. La croissance linéaire est parfois extrêmement importante.

2° La croissance du tissu greffé est en général, mais non toujours, plus marquée dans le premier lot de greffes (jeune sur jeune), mais la différence entre le comportement des greffons placés sur un animal jeune et ceux implantés sur un rat adulte ou sénescent porte moins sur la croissance linéaire ultérieure que sur le pourcentage des greffons dont la prise a été certaine et dont l'incorporation à l'organisme porteur peut être considérée comme réelle. En effet, alors que plus de 80 % des fragments de queue greffés chez des jeunes Rats sont rapidement pénétrés par des néo-vaisseaux macroscopiquement visibles et que leur croissance s'accompagne d'une calcification pratiquement comparable à celle d'un fragment de queue homologue pris comme témoin, de nombreux greffons mis sur des rats adultes ou sénescents se comportent comme des transplants. Il n'est pas rare d'assister à leur élimination, et, si on les retrouve quelques mois plus tard, non seulement ils n'ont pas poussé, mais ils présentent une structure particulière, granuleuse, facilement friable.

3° Les variations dans la facilité plus ou moins grande à la prise du tissu greffé résident vraisemblablement dans la consanguinité plus ou moins étroite entre le porteur du greffon et le tissu greffé. Il s'agit presque toujours d'homogreffes (²). Mais alors que dans les expériences de greffes jeune sur jeune, le porteur et le donneur sont le plus souvent choisis dans une même portée, la parenté est nécessairement beaucoup plus éloignée lorsque le greffon de tissu jeune est placé sous la peau d'un rat adulte ou d'un rat sénescent.

Ces trois groupes d'expériences démontrent donc que chez le Rat, mis à part des facteurs de spécificité individuelle, un tissu jeune est capable de poursuivre sa croissance lorsqu'on le greffe sur un animal de même espèce, jeune, adulte ou même vieux. Il est donc possible d'affirmer qu'il trouve toujours dans le milieu humoral de son hôte les facteurs de croissance qui lui sont indispensables et que ce n'est donc ni par la disparition de ces derniers, ni dans leur neutralisation par des antihormones qu'il faut rechercher l'arrêt inéluctable de la croissance lorsque est atteint l'âge adulte (³).

(²) Quelques expériences d'auto-greffes ont été réalisées pour le lot n° 1.

(³) Il y a lieu de noter que, pour Youg, les possibilités de croissance ne sont jamais définitivement épuisées chez le Rat, puisque celle-ci serait susceptible de reprendre à tout âge avec des doses convenables de somatotrophine hypophysaire (*Biochem. J.*, 39, 1945, p. 515 et *J. Clin. Endocrinol.*, 11, 1949, p. 531).

EMBRYOLOGIE EXPÉRIMENTALE. — *Essai d'interprétation du mode de formation des ébauches mammaires à bourgeons multiples ou à deux cordons mammaires, chez les fœtus de Souris traités par une hormone œstrogène.* Note (*) de M. ALBERT RAYNAUD et Mme ALBERT RAYNAUD (née JEANNE CHAULIN-SERVINIÈRE), transmise par M. Jacques Tréfouël.

Plusieurs facteurs paraissent intervenir dans cette transformation, que provoquent les œstrogènes, du mode de morphogénèse des ébauches mammaires : en premier lieu l'étalement du matériel cellulaire de l'ébauche, puis l'enveloppe mésenchymateuse qui se constitue précocement, sous l'effet de l'œstrogène, autour des bourgeons mammaires et peut être aussi une action de l'œstrogène sur les cellules mammaires.

Dans une Communication précédente (1) nous avons décrit la formation, sous l'influence d'une hormone œstrogène, d'ébauches mammaires à bourgeons multiples ou à deux cordons mammaires primaires, chez le fœtus de Souris; ces effets posent le problème du mécanisme de cette modification de la morphogénèse de la mamelle; dans cette Note, nous essayons de reconstituer, en nous basant sur l'étude microscopique de stades embryonnaires précoces et d'ébauches diversement modifiées de fœtus à terme, les processus de ces transformations: ces examens histologiques conduisent aux constatations suivantes :

Les ébauches mammaires d'embryons âgés de 14 à 16 jours, provenant de mères ayant reçu une injection d'hormone œstrogène, au 13e jour de la gestation, montrent une prolifération accentuée du matériel cellulaire des bourgeons mammaires; dans les stades plus âgés (17 et 18 jours) on trouve (2) à l'emplacement des bourgeons mammaires, des invaginations ou des dépressions de l'épiderme : à leur partie profonde, parfois élargie, existe un amas épithélial de type épidermique, ayant à sa base des cellules plus basophiles que celles de l'épiderme; les mitoses sont rares dans ce tissu. Chez les fœtus à terme, à la base de ces formations, on trouve plusieurs assises basophiles superposées ou simplement une mince lame de cellules basophiles étalée à la face inférieure de l'amas épidermique (*fig.* 1); tout indique que cette couche d'éléments basophiles, représente le matériel de l'ébauche mammaire ayant subi un étalement latéral, par suite de l'extension (par la prolifération et la transformation épidermique causées par l'œstrogène) des parties supérieures du bourgeon mammaire. C'est de ce matériel basophile que prennent naissance les bourgeons multiples ou les deux cordons mammaires (*fig.* 2-10).

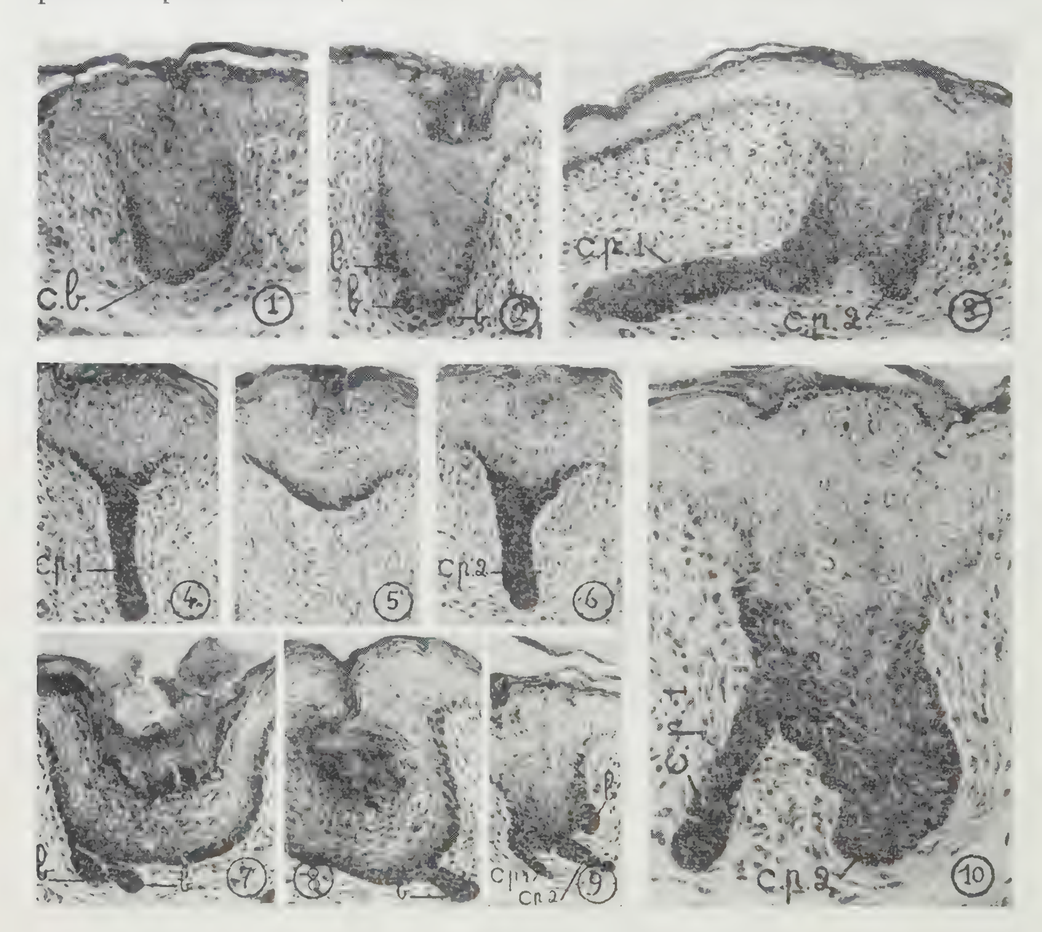
Dans certain cas, les cellules mammaires des ébauches modifiées, sont devenues très fortement basophiles (certaines cellules sont teintées en noir-

(*) Séance du 12 juillet 1954.

(1) A. RAYNAUD et J. RAYNAUD, *Comptes rendus*, **239**, 1954, p. 191.

(2) A. RAYNAUD et J. RAYNAUD, *C. R. Soc. Biol.*, **148**, 1954, séance du 12 juin.

violet intense par l'hémalun); il est possible que l'œstrogène ait causé une modification du métabolisme des cellules mammaires, se répercutant sur leur capacité de prolifération (cordons de taille très variable).



Photographies (Gr. 115 (1-9) et 230 (10)) d'ébauches mammaires, modifiées par une hormone œstrogène, de fœtus de Souris agés de 18 jours. 1 : cellules mammaires basophiles (c. b.) étalées à la base d'une ébauche; 2 : formation de bourgeons (b.) à partir de cellules basophiles; 3 et 10 : ébauches à 2 cordons primaires (c. p. 1 et c. p. 2) à base contiguë; 4 à 6 : ébauche à 2 cordons primaires séparés; 7-8 : ébauche à bourgeons multiples; 9 : ébauche à 2 cordons primaires et 1 bourgeon.

Enfin, l'œstrogène provoque précocement, chez l'embryon (dès le stade de 14-15 jours) la formation d'une enveloppe mésenchymateuse épaisse autour du bourgeon mammaire; chez le fœtus à terme, autour de la partie épithéliale de l'ébauche mammaire, on retrouve (*fig.* 1-3-10), cette enveloppe conjonctive dense, morphologiquement différente du tissu conjonctif voisin.

Ces observations conduisent à interpréter de la manière suivante, les processus de la transformation, provoquée par les œstrogènes, du mode de morphogénèse des ébauches mammaires :

a. Les cellules de l'ébauche mammaire, étalées sur une large surface, au lieu

d'être groupées, peuvent désormais proliférer en diverses régions de cette surface : ainsi pourraient se constituer des foyers de bougeonnement distincts (*fig.* 2-7-8) donnant ensuite naissance à des cordons mammaires voisins (*fig.* 3-9-10) ou nettement séparés (*fig.* 4-6); à cela pourrait s'ajouter l'effet d'une modification du rythme de prolifération des cellules mammaires.

b. L'enveloppe conjonctive épaisse, et de structure particulière, qui s'est constituée chez l'embryon, autour du bourgeon mammaire, a pu s'opposer localement, à la croissance des assises de cellules mammaires basophiles étalées à la base de l'ébauche : ce n'est que là où les bourgeons en prolifération parviendraient à traverser cette barrière mésenchymateuse qu'ils pourraient s'allonger et donner naissance à un cordon mammaire primaire; le mésenchyme péri-mammaire jouerait ainsi un rôle (sans doute par action chimique, et mécanique, probablement liées à des modifications de la constitution chimique de ce tissu) dans la localisation des cordons mammaires. Certains aspects histologiques (*fig.* 3-10) sont en faveur de cette conception.

GÉNÉTIQUE. — *Induction spontanée du développement du bactériophage λ au cours de la recombinaison génétique, chez* Escherichia coli *K* 12. Note (*) de MM. **François Jacob** et **Elie Wollman**, transmise par M. Jacques Tréfouël.

Au cours des croisements entre *E. coli* K 12 Hfr lysogènes et F^- non lysogène, le prophage passe du parent lysogène au parent non lysogène, est induit et se développe dans ce dernier. Ce processus aboutit à la destruction du zygote formé.

Dans les croisements entre *Escherichia coli* K 12 lysogènes (ly^+) et non lysogènes (ly^-) nous n'avons pu démontrer le transfert de la lysogénie du parent F^+ à un recombinant possédant essentiellement le génôme F^- ([1]). Cependant le caractère lysogène segrège et paraît lié à un autre facteur génétique ([2]), ([1]). Comme le prophage λ est inductible, on pouvait se demander si la recombinaison entre F^+ ly^+ et F^- ly^- n'entraînait pas le développement du phage et la destruction des zygotes formés. La découverte de souches donnant une haute fréquence de recombinaison (Hfr) ([3]) permet de vérifier cette hypothèse.

On mélange en bouillon des bactéries Hfr ly^+ S^s (lysogènes sensibles à la streptomycine) et F^- ly^-/λ S^r (non lysogènes, résistantes à λ et à la streptomycine), à raison d'une Hfr pour 20 F^-. Ce mélange est agité à 37° et, à des temps variables, des échantillons sont prélevés, et étalés sur gélose à la streptomycine, avec des bactéries indicatrices, résistantes à la streptomycine mais sensibles au phage λ. Un témoin Hfr est traité de la même façon.

(*) Séance du 12 juillet 1954.

([1]) E. L. Wollman, *Ann. Inst. Pasteur*, 84, 1953, p. 281.

([2]) E. M. et J. Lederberg, *Genetics*, 38, 1953, p. 51.

([3]) L. L. Cavalli et H. Heslot, *Nature*, 164, 1949, p. 1057; W. Hayes, *Cold Spring Harb. Symp.*, 18, 1953, p. 75; M. W. Hayes nous a envoyé ses souches Hfr.

On constate que, dans le mélange, le nombre de centres infectieux augmente linéairement en fonction du temps pour atteindre, vers la 40e minute, un palier qui correspond à environ la moitié du nombre initial d'Hfr. Ce nombre est 100 fois supérieur au nombre de centres infectieux fourni par le témoin. Après la 60e minute le nombre des centres infectieux augmente brusquement pour atteindre vers la 150e minute une valeur 50 à 100 fois supérieure à la valeur atteinte au moment du palier.

La différence entre mélange et témoin Hfr est encore accentuée lorsque du sérum antiphage et de la streptomycine sont ajoutés aux deux tubes dès le début de l'expérience. Le nombre de centres infectieux tombe rapidement à zéro dans le témoin alors que dans le mélange leur nombre n'est réduit que de moitié.

Le développement du phage λ a donc été induit du fait de la mise en contact des Hfr ly^+ avec les F^- ly^-. Il ne peut s'être fait que dans les bactéries F^- (ou dans le zygote) puisque les bactéries Hfr ont été stérilisées par la streptomycine. Si le même croisement est répété avec une souche F^- S^s, l'addition de streptomycine pendant la période latente arrête le développement du phage.

Une démonstration plus directe encore du passage du prophage du Hfr au F^- (ou au zygote) et de son développement dans celui-ci, est apportée par l'expérience suivante. On sait que certaines souches de bactéries confèrent une modification phénotypique aux bactériophages qu'elles produisent ([4]). C'est ainsi que le bactériophage λ(K 12) produit par *E. coli* K 12 (λ), dont l'efficacité d'étalement est identique sur *E. coli* K 12 S et *E. coli* C, n'a plus, après passage sur *E. coli* C, qu'une efficacité très réduite (10^{-2} à 10^{-3}) sur K 12 S. Si le développement du prophage se fait bien dans les bactéries F^- non lysogènes, dans un croisement K 12 Hfr (λ) S^s par C/λ F^- S^r, les bactériophages produits doivent être λ(C) et non λ(K 12). C'est ce que vérifie l'expérience.

Lorsque les bactéries F^- perpétuent un prophage, normal ou défectif, l'immunité que leur confère ce prophage ([5]), les protège également dans une large mesure contre le développement du prophage provenant du parent Hfr.

Si l'on croise des bactéries Hfr surinfectées avec des mutants virulents λ_v ([5]), on n'observe pas ou peu de passage du phage surinfectant vers les bactéries F^-. Ce résultat indique que le transfert du matériel phagique du Hfr au F^- a lieu à l'état de prophage mais non à l'état végétatif. Il indique également que l'induction du développement du phage au cours de la recombinaison se fait dans le F^- (ou le zygote) et non dans le Hfr.

Il est bien évident que l'effet décrit doit apporter des distorsions importantes dans l'analyse génétique de *E. coli* K 12 : ne donnent en effet des recombinants que ceux des zygotes chez lesquels il n'y a pas multiplication du phage.

([4]) G. Bertani et J. J. Weigle, *J. Bact.*, 65, 1953, p. 113.

([5]) F. Jacob et E. L. Wollman, *Cold Spring Harb. Symp.*, 18, 1953, p. 101.

La proportion de ces survivants variera considérablement suivant la nature du croisement. C'est ainsi que dans le croisement $Hfr\,ly^{+}B_{1}^{-}S^{s}$ par $W\,678\,T^{-}L^{-}B_{1}^{-}ly^{-}/\lambda S^{r}$, le nombre de recombinants $T^{+}L^{+}S^{r}$ ne dépasse pas 5 % du nombre initial de bactéries Hfr alors que plus de 50 % de ces bactéries donnent des centres infectieux. Parmi 200 recombinants examinés, aucun n'était lysogène. Dans le croisement comparable où la souche F^{-} perpétue un prophage défectif, le nombre de recombinants $T^{+}L^{+}S^{r}$ atteint 50 % du nombre initial de Hfr alors que le nombre de centres infectieux ne dépasse pas 5 %. Parmi les recombinants 30 % environ sont des lysogènes normaux.

Le phénomène d'induction spontanée du prophage se retrouve également dans les croisements $F^{+}ly^{+}$ par $F^{-}ly^{-}$ et rend donc compte de l'absence observée de transmission de la lysogénie dans ces croisements. Il pourrait également être à l'origine d'autres anomalies constatées lors de l'étude génétique de *E. coli* K 12.

BIOLOGIE. — *Sur la teneur en 17-hydroxycorticostéroïdes du plasma de Saumon* (Salmo Salar *L.*). Note de M. **Maurice Fontaine** et M[lle] **Jeanine Hatey**, présentée par M. Robert Courrier.

Le Saumon, capturé en eau douce présente, sauf dans sa phase juvénile sédentaire, une teneur du plasma en 17-hydroxycorticostéroïdes nettement plus forte que celle trouvée chez l'Homme. Cette teneur atteint sa valeur maximum au stade smolt. L'intervention de cette corticostéroïdémie élevée dans le déterminisme du comportement migratoire est envisagée.

Dans le but de poursuivre l'étude du déterminisme endocrinien du comportement migratoire, la teneur du plasma de Saumon en 17-21-dihydroxy 20-cétostéroïdes a été déterminée par la technique de D. H. Nelson et L. T. Samuels [1] sur le Saumon du Bassin de l'Adour aux stades suivants :

— jeune Saumon sédentaire (*parr*) capturé en décembre;

— jeune Saumon en migration vers la mer (*smolt*) (mars-avril);

— adulte au moment de sa migration anadrome (Saumon frais) (mars-avril);

— adulte capturé sur les frayères (Saumon mature).

Le sang, recueilli sur héparine a été prélevé soit par ponction cardiaque (sang veineux *v*) soit par une incision caudale (sang en majeure partie artériel puisque l'aorte dorsale et la veine caudale sont sectionnées, sang *a*). Chez les adultes, ces deux prélèvements étaient effectués sur le même individu et concomitants. Chez les jeunes, ils portaient sur deux groupes différents de poissons.

Le tableau qui suit donne les moyennes des résultats obtenus exprimés en microgrammes de 17-hydroxycorticostérone pour 100 cm³ de plasma. Entre parenthèses, figure le nombre d'animaux sacrifiés (adultes) ou de prélèvements

(1) *J. Clin. Endocrinol. et Metab.*, 12, 1952, p. 519-526.

(jeunes). Les valeurs déterminées sur chacun de ces prélèvements représentent déjà une moyenne, car les sangs de nombreux individus de sexes différents (de 8 à 30 par prélèvement selon les cas) ont été réunis pour obtenir le volume de plasma nécessaire au dosage.

			Saumon frais.		Saumon mature.	
Sang.	Parr.	Smolt.	♂.	♀.	♂.	♀.
c.........	19,6 (2)	85,5 (8)	50,2 (7)	45,3 (15)	31,7 (6)	30,6 (8)
a.........	12,7 (1)	99,4 (5)	31,4 (8)	34,7 (14)	21,2 (8)	25,7 (15)

Ces résultats et leur signification statistique seront discutés ultérieurement. Dès maintenant, nous soulignerons les faits suivants :

1° Le Saumon, sauf dans sa phase juvénile sédentaire, présente une teneur du plasma en 17-hydroxycorticostéroides nettement plus élevée que celle trouvée chez l'Homme par Bliss et coll. (2) (13 μg pour les femmes, 15 μg pour les hommes). Quand les hormones corticosurrénales sont dosées par une méthode biologique spécifique des corticostéroides oxygénés en C_{11}, la différence que nous venons de noter entre la teneur du sang humain et celle du sang de Saumon est quantitativement beaucoup plus importante, comme l'a montré l'un de nous (3), le rapport étant alors de 1 à 10.

2° Le sang prélevé au cœur d'un animal est dans la majorité des cas plus riche en 17-hydroxycorticostéroides que celui recueilli à l'artère caudale du même individu.

Ceci s'explique aisément du fait que les îlots d'interrénal antérieur (formation homologue du cortex surrénal) sont situés autour des veines cardinales postérieures, peu avant leur arrivée au sinus veineux. Toutefois la différence est inférieure à celle qui a été signalée chez les Mammifères entre le sang veineux surrénalien et le sang d'autre origine. Ceci ne peut surprendre : dans le cas du Téléostéen, en effet, le sang veineux interrénalien se trouve mélangé dans les veines cardinales à du sang venant de la région caudale et du système porte rénal et le sang de ces veines cardinales lui-même se trouve dilué lors de son arrivée au sinus veineux par celui des autres veines afférentes.

3° La teneur en 17-hydroxycorticostéroïdes est tout particulièrement élevée au stade *smolt*. Ce résultat doit être confronté à diverses données antérieurement acquises et traduisant certaines particularités du Saumon au stade *smolt* en ce qui concerne l'équilibre hydrominéral (4), l'intensité du fonctionnement

---

(2) E. L. Bliss, A. A. Sandberg, D. H. Nelson et K. Eik-Nes, *J. Clin. Invest.*, 32, 1953, p. 818-823.

(3) J. Hatey, *Arch. Internat. de Physiologie*, 1954 (sous presse).

(4) M. Fontaine, *Comptes rendus*, 232, 1951, p. 2477.

thyroïdien ([5]) et le métabolisme glucidique ([6]). Les rapports pouvant exister entre ces divers phénomènes seront discutés dans un prochain Mémoire.

Il faut noter par ailleurs que le *smolt* manifeste une grande activité motrice qui semble bien caractériser le premier temps de la migration puisqu'elle conduit le *parr* à quitter le lit accidenté des gaves où il trouvait des zones de calme relatif pour venir nager en plein courant et y subir l'avalaison. Or, dans diverses conditions expérimentales, l'influence de ces hormones corticales sur l'activité motrice et sur la capacité au travail du muscle de certains Mammifères a été mise en évidence.

Nous nous proposons de rechercher si ces composés exercent une action analogue chez les Téléostéens. Dans l'affirmative, la connaissance de cette corticostéroidémie élevée pourrait contribuer à l'explication du comportement migratoire à ce stade.

BIOLOGIE EXPÉRIMENTALE. — *Effets de l'implantation d'un testicule chez les femelles des Crustacés Isopodes terrestres.* Note de M. **Jean-Jacques Legrand**, transmise par M. Louis Fage.

L'implantation de testicules chez les ♀ adultes détermine au bout de trois mois l'apparition de la totalité des caractères sexuels secondaires mâles, sans empêcher la ponte, l'incubation ni la mise à bas; chez les ♀ jeunes l'implantat induit en 2 mois le développement des tractus mâles.

J'ai exposé dans une Note précédente ([1]) les premiers résultats concernant l'implantation de testicules chez les ♀ de divers Oniscoïdes : dès la première mue post-opératoire les ♀ ayant reçu un implantat au moins 21 jours avant la mue présentent un développement des caractères sexuels secondaires mâles des pléopodes et une régression des ovocytes. A la deuxième mue apparaissent des soies mâles sur les deux premières paires de péreiopodes, tandis que les ♀ matures offrent un développement des oostégites suivi d'une ponte réduite. Ces résultats, obtenus par implantation homoplastique chez *Oniscus asellus* L. et *Porcellio dilatatus* Brandt, ont été étendus depuis à deux autres espèces : *Porcellio lævis* Latreille et *Armadillidium nasatum* B. L. Les ♀ implantées étaient soit normales, soit partiellement ovariectomisées : l'ovariectomie partielle, pratiquée chez *A. nasatum*, ne semble pas accélérer le développement des caractères sexuels secondaires mâles.

Parmi les résultats nouveaux les plus significatifs je signalerai tout

---

([5]) M. Fontaine, J. Leloup et M. Olivereau, *Arch. Sc. Physiol.*, 6, 1952, p. 83-104.

([6]) M. Fontaine et J. Hatey, *Physiol. comparata et oecologia*, 2, 1953, p. 37-52.

([1]) *Comptes rendus*, 238, 1954, p. 2030.

d'abord ceux qui concernent deux ♀ adultes : *Porcellio dilatatus* NGt 4 et *Porcellio lævis* NGt 1.

La première, ayant reçu un implantat testiculaire le 10 mars, a mué le 5 avril, présentant simultanément l'apparition des oostégites suivie d'une ponte, et une différenciation mâle des pléopodes. Elle a mis bas au bout de 40 jours 30 pulli, ce qui constitue une durée d'incubation un peu plus longue que la normale (2-3 jours) et surtout une portée faible pour une ♀ de sa taille (contre 60 à 80 pulli chez les ♀ normales). Elle a mué de nouveau le 6 juin en présentant une disparition du marsupium et un développement de l'ensemble des caractères sexuels secondaires mâles sous une forme presque adulte : brosses de soies sur les deux premières paires de péreiopodes, septième paire de péreiopodes présentant une concavité ischiale caractéristique du mâle. Le septième péreiopode gauche, prélevé peu après la première mue, a régénéré sur une forme également mâle; les gonopodes sont entièrement différenciés dans le sens mâle et ceux de la première paire sont coaptés avec une grande apophyse génitale. Ainsi l'implantat testiculaire induit en trois mois la totalité des caractères sexuels secondaires mâles en respectant leur ordre normal d'apparition. Il est cependant remarquable que ce résultat soit acquis en deux mues, séparées par l'intermue prolongée correspondant à l'incubation et à la période post-parturiale (60 jours). Cet intervalle correspond en fait à deux intermues normales, or l'état de différenciation mâle, comparé à celui qu'acquièrent normalement les ♀ implantées à la deuxième mue post-opératoire (cf. *Oniscus asellus* NGt 1, Note précédente), est bien celui qui serait acquis en trois mues normales. Ainsi la différenciation des appendices ne dépend-elle pas du numéro d'ordre de la mue mais de la durée effective de l'implantation, c'est-à-dire de l'état du milieu intérieur. Ce résultat rappelle ceux qui concernent la régénération d'un variant sexuel chez un mâle adulte.

Porcellio lævis NGt 1, implanté le 18 mars, a mué le 30 mars avec apparition du marsupium et ponte, mais sans différenciation mâle des pléopodes. Elle a mis bas 30 jours après une portée de 17 pulli. Lors de la mue suivante, le 18 mai, de nouveaux oostégites sont apparus mais aucun œuf n'a été pondu. Par contre des gonopodes mâles rudimentaires se sont différenciés.

Ainsi dans les deux cas, l'implantation d'un testicule détermine une régression assez marquée des ovocytes dans l'ovaire du porte greffe, mais elle n'empêche pas le développement du marsupium, la ponte, l'incubation des œufs, ni la parturition. Elle abrège cependant la période de reproduction (qui comprend normalement deux à trois pontes) en tarissant la maturation des ovocytes. Réciproquement le déroulement de ces processus n'inhibe pas l'induction des caractères sexuels secondaires mâles par l'implantat.

Enfin la dissection de deux jeunes ♂ de *Porcellio dilatatus* (NGt 8 et NGt 14) ayant présenté dès la première mue un rudiment d'apophyse génitale et sacrifiées deux mois après l'implantation apporte un résultat nouveau : les rudiments de canaux déférents qui prolongent normalement l'ovaire et se terminent au voisinage de l'insertion péreion-pléon (Legrand et Vandel 1950) sont considérablement développés en épaisseur et présentent un coude analogue à celui d'un canal déférent normal. Leur développement est certainement responsable de l'apparition de l'apophyse génitale, conformément à l'hypothèse que j'ai formulée dans la Note précédente ([1]). Simultanément les tractus antérieurs, homologues des utricules testiculaires, ténus et courts chez une ♀ adulte, se sont allongés mais restent vides de gonocytes.

Ainsi l'implantat testiculaire agit non seulement sur les caractères sexuels secondaires mais aussi sur la structure de l'ovaire du porte greffe, provoquant le développement des tractus mâles. Ces expériences confirment l'existence chez les Oniscoïdes d'un mécanisme hormonal de différenciation du sexe ([2]).

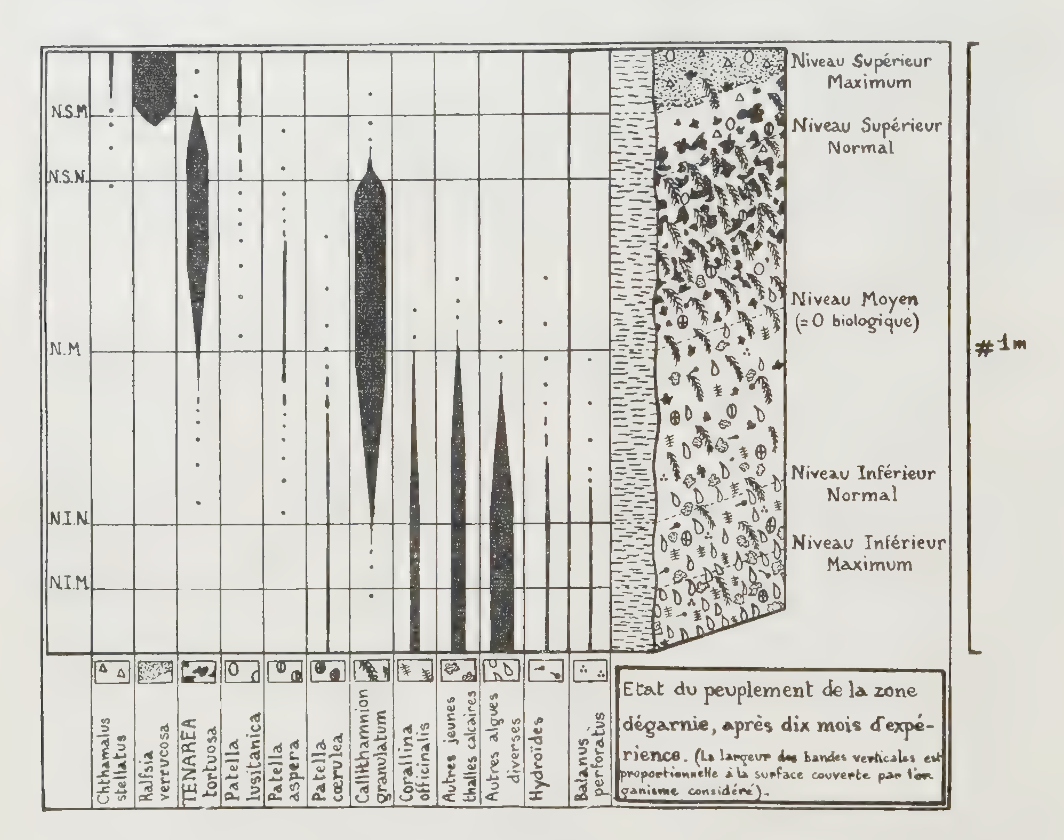
BIOLOGIE MARINE. — *Étude expérimentale de la réinstallation d'un « trottoir à Tenarea », en Méditerranée occidentale.* Note de M. **Pierre Huvé**, transmise par M. Louis Fage.

Dans le but d'étudier certains aspects biologiques de la réinstalllation d'un « trottoir à *Tenarea* », nous en avons, en juillet 1953, dégarni une portion préexistante jusqu'à mise à nu de la roche. Cette expérience se situe au Mont-Rose (Golfe de Marseille). La côte (calcaire Urgonien) est orientée dans l'ensemble face au Nord-Ouest et est de mode battu. La portion dégarnie, du fait des irrégularités de la côte, est plus spécialement orientée au Nord. Les eaux, quoique relativement chargées en matières organiques, n'atteignent jamais, par suite de courants locaux, la pollution présentée en d'autres lieux du Golfe. Cette station nous a parue convenable car le « trottoir » y atteint 0,4 à 0,6 m de largeur et les *Tenarea* semblent prospères.

1° L'ordre d'apparition des différentes populations d'organismes sessiles se résume ainsi : *Une semaine :* Des algues microscopiques épilithes, Cyanophycées et Chlorophycées (*Hyella cæspitosa*, *Mastigocoleus testarum*, *Calothrix parasitica*, *Gomontia polyrhiza*, etc.) confèrent à la roche une teinte verdâtre. *Un mois :* De jeunes algues diverses apparaissent, surtout au-dessous du niveau moyen. Parmi celles-ci, *Callithamnion granulatum* (taille 6 à 7 mm) domine. Il y a également de nombreux jeunes thalles calcaires (taille 0,5 mm²) encore indéterminables. *Deux à quatre mois :* Les *Callithamnion* dominent et forment une « strate-élevée ». En « sous-

(²) J.-J. Legrand, *Comptes rendus*, 239, 1954, p. 108.

strate » se répartissent les thalles calcaires, dont certains doivent être rapportés à *Corallina officinalis*, et quelques populations animales (surtout Hydroïdes). *Quatre à six mois :* A la suite des conditions hydrodynamiques hivernales (ressac persistant), des thalles de *Tenarea tortuosa* apparaissent nombreux, même à un niveau très supérieur à celui occupé normalement par le « trottoir ». *Six à dix mois :* Le peuplement oscille entre une prédominance des populations de *Callithamnion* (dominantes en « strate élevée ») et d'algues à thalles calcaires encroûtants (dominantes en « sous-strate ») : les interactions entre ces deux sortes d'organismes étant surtout sous la dépendance des conditions hydrodynamiques.



2° Compte tenu des époques de reproduction, la faune s'installe assez rapidement. Dès les premiers mois on note, sur la roche, la présence d'espèces telles que *Chthamalus stellatus*, *Balanus perforatus*, *Patella lusitanica*, *P. aspera*, *P. cœrulea*, *Actinia equina* (certains éléments vagiles peuvent provenir de régions voisines). Cette installation semble indépendante de celle des *Tenarea* et doit être ramenée au processus habituel de peuplement d'une place libre. C'est seulement après 7 à 8 mois, lorsque les thalles de *Tenerea* ont 1 à 2 cm de diamètre, que nous observons des exemplaires de la faune habituelle des interstices du « trottoir » : *Brachy-*

dontes (*Mytilaster*) *minimus*, *Oncidiella celtica*, *Lasæa rubra*. Cette faune de petite taille, ainsi qu'il ressort d'observations effectuées récemment sur les ponces des Iles Lipari, doit être considérée simplement comme inféodée à un substrat dur, microcaverneux, de la zone intertidale plutôt que comme exclusive des *Tenarea*.

3° Dans la zone dégarnie la répartition des organismes n'est pas uniforme mais résulte d'interactions diverses (besoins physiologiques, concurrence ou appui mutuel, etc.) dont le principal facteur semble être l'humectation. Le « trottoir », considéré comme une formation de la zone intertidale, possède normalement son maximum de largeur au Niveau Moyen des marées. Or en février-mars 1954, à la suite d'une mer longtemps agitée, on remarquait la présence de jeunes thalles de *Tenarea* jusque dans l'aire occupée par les *Ralfsia*, avec une abondance particulière (50 thalles au décimètre carré) entre le Niveau Supérieur Maximum et le Niveau Supérieur Normal, là où la concurrence des *Callithamnion* notamment est moins vive. L'abondance de ces thalles de *Tenarea*, et surtout leur extension verticale au-dessus du niveau normalement atteint par le « trottoir » voisin, sont ainsi dues aux conditions hydrodynamiques. Ceci semble prouver que ce n'est pas la marée par elle-même, d'ailleurs très irrégulière, qui joue le rôle primordial mais le facteur « moyenne régulière d'humectation ». L'extension verticale du « trottoir à *Tenarea* » paraît, au premier abord, se situer entre deux niveaux tidaux car c'est entre ces deux limites bionomiques, supérieure et inférieure, que se rencontre le maximum de probabilités d'une humectation favorable. Une preuve supplémentaire nous est fournie par le fait suivant : lorsque la topographie locale détermine un ressac régulier, le « trottoir » occupe un niveau plus élevé (fond des fissures par exemple).

4° Par ailleurs il résulte de nos observations que les *Tenarea*, constituant essentiel du biotope envisagé, peuvent s'établir directement sur la roche nue sans constituer un stade d'une succession écologique. L'établissement du *climax* peut donc être direct mais se trouve fréquemment contrarié et freiné par le jeu d'interactions dues à d'autres organismes sessiles.

Nous espérons, si les conditions le permettent, assister, au delà d'un simple placage de *Tenarea*, à la reconstitution d'un véritable « trottoir ».

CHIMIE BIOLOGIQUE. — *Influence du glucose sur la synthèse de lévane et de levansucrase par des cultures de* Bacillus subtilis. Note de MM. **Raymond Dedonder** et **Claude Péaud-Lenoël**, présentée par M. Maurice Lemoigne.

Le glucose empêche la synthèse de la lévane par des cultures de *Bacillus subtilis*, mais n'empêche pas la synthèse de la levansucrase.

Dans une Note précédente ([1]), nous avons montré que *B. subtilis* cultivé sur du saccharose à 6 %, transforme rapidement la totalité de ce glucide en lévane, glucose et fructose. L'enzyme responsable de ces réactions, la levansucrase ([2]) est adaptatif, et cesse de se former quand tout le saccharose est épuisé.

On sait ([2]), ([3]) que le glucose est, *in vitro*, un inhibiteur de la levansucrase. En vue de préciser le devenir de cet enzyme en fin de culture, il nous a paru intéressant de rechercher si le glucose n'inhibait pas également la synthèse de la levansucrase.

A cette fin, nous avons cultivé *B. subtilis* en présence d'un mélange de saccharose à 6 % et de glucose à 6 %. Nous avons suivi la synthèse de la lévane dans le milieu de culture et la synthèse de la levansucrase par des suspensions bactériennes, avec la méthode décrite dans notre Note précédente ([1]).

Le tableau I compare les quantités de lévane formées dans une telle culture, et dans une culture sur saccharose seul.

TABLEAU I.

Synthèse de lévane en cultures.

I. Sur saccharose + glucose.			II. Sur saccharose seul.		
Temps (h).	Densité optique microbienne.	Lévane formée (g %).	Temps (h).	Densité optique microbienne.	Lévane formée (g %).
15	0,36	0,12	21	0,21	0,20
19	0,98	0,57	25	0,46	0,68
24	2,06	0,57	29	1,08	1,00
39	6,00	0,52	36	3,80	1,24

En présence de saccharose + glucose, il ne se synthétise que moins de 50 % de la lévane formée sur saccharose seul : en culture comme *in vitro*, la synthèse de lévane est inhibée par le glucose.

Si l'on suit la synthèse de levansucrase, on voit en comparant les valeurs ([3]) du tableau II, qui sont proportionnelles à la quantité d'enzyme par bactérie, que les microbes cultivés en présence du mélange saccharose + glucose contiennent autant d'enzyme que ceux cultivés sur saccharose seul.

Le glucose inhibe donc bien dans les cultures comme *in vitro* la synthèse de la lévane par la levansucrase mais la synthèse de cet enzyme n'est pas modifiée par la présence du glucose.

([1]) G. PÉAUD-LENOËL et R. DEDONDER, *Comptes rendus*, **239**, 1954, p. 203.

([2]) S. HESTRIN et S. AVINERI-SHAPIRO, *Biochem., J.*, **38**, 1944, p. 2.

([3]) R. DEDONDER et C. NOBLESSE, *Ann. Inst. Pasteur*, **85**, 1953, p. 356.

TABLEAU II.

Synthèse de la levansucrase.

A chaque prélèvement, les bactéries sont centrifugées et remises en suspension dans un tampon PO_4, 0,066 M. On agite 10 ml de suspension contenant 10 % de saccharose pendant 3 h à 30°. Après agitation, on mesure la densité optique totale de la suspension et la densité optique de la lévane formée; on obtient par différence la densité optique microbienne, dans la suspension.

Bactéries cultivées sur					
I. Saccharose + glucose.			II. Saccharose seul.		
(1).	(2).	(3).	(1).	(2).	(3).
17 h	0,082	0,94	16 h 30	0,10	1,14
21 h	0,17	1,08	21 h	0,21	1,04
25 h	0,28	1,12	25 h	0,48	1,12

(1) Age de la culture au moment du prélèvement.
(2) Densité optique de la culture au moment du prélèvement.
(3) Rapport : Densité optique de la lévane/densité optique microbienne dans la suspension.

PHARMACOLOGIE. — *Mise en évidence de l'action excito-ganglionnaire de l'acétyl-β-méthylcholine sur l'intestin isolé de Rongeurs.* Note (*) de Mmes **Jeanne Lévy** et **Estera Michel-Ber**, présentée par M. Léon Binet.

L'acétyl-β-méthylcholine est capable de manifester, à doses élevées, sur le duodénum isolé de Rat, comme sur l'iléum de Cobaye, des effets excito-ganglionnaires caractérisés par une action biphasique dont la phase dépressive est de nature adrénergique. Ces effets comparables à ceux que la nicotine exerce sur les mêmes organes ésérinés, sont renforcés par l'ésérine.

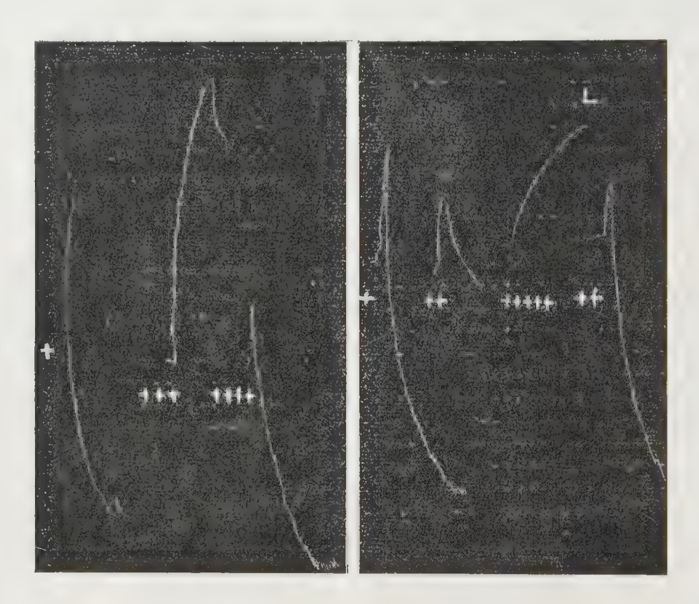
Pour de nombreux auteurs, Hunt et Renshaw (1), Hunt (2), Simonart (3), Jeanne Lévy et Tchoubar (4), l'acétyl-β-méthylcholine était considérée comme une substance parasympathomimétique dépourvue de propriétés « nicotiniques ». Cependant, Fellows et Livingstone (5) ont obtenu chez le Chat et le Chien, à moelle sélectionnée, décapités ou non, une action « nicotinique » qui ne se manifeste, d'ailleurs, qu'après injection intraveineuse de fortes doses d'acétyl-β-méthylcholine.

Nous avons pu mettre en évidence sur l'intestin isolé de Rongeurs

(*) Séance du 12 juillet 1954.
(1) *J. Pharm.*, 25, 1925, p. 315.
(2) *J. Pharmacol.*, 52, 1934, p. 61.
(3) *J. Pharmacol.*, 46, 1932, p. 157; *Arch. intern. Pharm. Therap.*, 48, 1934, p. 328.
(4) *J. Physiologie*, 45, 1953, p. 161.
(5) *J. Pharmacol.*, 71, 1941, p. 187.

(duodénum de Rat et iléum de Cobaye) des effets excito-ganglionnaires provoqués par l'acétyl-β-méthylcholine comparables à ceux qu'exercent sur les mêmes organes ésérinés la nicotine et l'acétylcholine [Jeanne Lévy et E. Michel-Ber [6]].

Tandis que, sur le duodéum de Rat, aux concentrations variant de 5.10^{-9} à 5.10^{-6}, le chlorure d'acétyl-β-méthylcholine provoque une action spasmogène plus ou moins prolongée, aux concentrations variant de $0,75$ à 1.10^{-5}, il exerce une action biphasique, spasmogène puis dépressive prolongée. Les mêmes effets excito-ganglionnaires sont obtenus sur l'iléum de Cobaye avec des concentrations variant de $7,5.10^{-7}$ à $1,25.10^{-6}$ (*fig.*).



Iléum de Cobaye maintenu en survie dans 40 cm³ de Tyrode.

En + administration de 20 μg de chlorure d'acétyl-β-méthylcholine. En ++ administration de 5 μg de chlorure d'acétyl-β-méthylcholine. En +++ administration de 80 μg de chlorure d'acétylcholine. En ++++ administration de 40 μg de perchlorate d'ester nitrique de choline. En +++++ administration de 1 μg de sulfate d'ésérine.

En présence de sulfate d'ésérine ($2,5$ à 5.10^{-8}), l'action biphasique provoquée par le chlorure d'acétyl-β-méthylcholine, apparaît avec des concentrations plus faibles que celles que l'on est amené à utiliser sur l'organe non ésériné; notamment, sur l'iléum ésériné de Cobaye, ces concentrations ne dépassent pas $1,25$ à $2,5.10^{-7}$ (*fig.*).

La disparition de la phase dépressive de l'action provoquée par l'acétyl-β-méthylcholine en présence de dibromure de pentaméthonium (5 à 10.10^{-6}) et de chlorure de *d*.tubocurarine (5.10^{-6}) sur le duodénum ésériné de Rat ou de

(6) *Comptes rendus*, 238, 1954, p. 2574.

dibromure de pentaméthonium (1 à $1,5.10^{-5}$) sur l'iléum ésériné de Cobaye, est en faveur de l'origine ganglionnaire de cet effet.

La nature adrénergique de la phase dépressive semble être démontrée par la suppression de cette phase par le chlorhydrate d'yohimbine (5 à 10.10^{-6}) et le tartrate d'ergotamine ($1,25.10^{-6}$) sur le duodénum ésériné de Rat ou de chlorhydrate d'yohimbine (10^{-5}) sur l'iléum ésériné de Cobaye. En présence de sympatholytiques, l'action biphasique que le chlorure d'acétyl-β-méthylcholine manifeste sur le duodénum de Rat fait place à un effet spasmogène important et prolongé.

La facilité avec laquelle il est possible de mettre en évidence, sur les intestins isolés non ésérinés de Rongeurs, les effets excitoganglionnaires de l'acétyl-β-méthylcholine alors que les effets de l'acétylcholine ne sont apparents, sur les mêmes organes, qu'en présence d'anticholinestérasiques tels que l'ésérine ou la prostigmine ([6]), peut en partie s'expliquer par la présence, notamment dans l'intestin de Rat, d'une quantité prépondérante de pseudocholinestérase ([7]) dépourvue d'effet hydrolysant vis-à-vis de l'acétyl-β-méthylcholine. Notons que l'ester nitrique de la choline dont les propriétés excitoganglionnaires chez le Chien, sont bien connues et qui n'est pas hydrolysé par la pseudocholinestérase ([8]), exerce sur l'intestin isolé non ésériné de Rongeurs des effets excitoganglionnaires (*fig.*), comparables à ceux provoqués par l'acétyl-β-méthylcholine, effets exaltés sous l'influence de l'ésérine. Rappelons aussi que chez le Chien ([8]) les effets parasympathomimétiques manifestés par l'acétyl-β-méthylcholine et l'ester nitrique de la choline, injectés par la voie intraveineuse, ne sont pas renforcés par l'ésérine, alors que celle-ci exalte considérablement les effets hypotenseurs de l'acétylcholine en empêchant son hydrolyse enzymatique, au cours de son transfert par voie sanguine.

PHARMACOLOGIE. — *Anticholinestérasiques. I. Synthèse de diphénoxyalcanes porteurs d'une ou deux fonctions phénoliques libres.* Note de MM. **Albert Funke**, **Jean Bagot** et Mlle **France Depierre**, transmise par M. Jacques Tréfouël.

Dans un ensemble de publications précédentes, parues dans ces *Comptes rendus*, nous avons décrit les propriétés pharmacologiques (transmission neuromusculaire) d'un certain nombre de sels d'ammonium quaternaires des *bis*-phénoxyalcanes. Nous avons constaté que l'activité anticholinestérasique était maximum quand la chaîne comportait trois atomes de carbone et que la fonction ammonium quaternaire était en position méta par rapport à cette chaîne

---

([7]) M. G. Ord et R. H. S. Thompson, *Biochem. J.*, 46, 1950, p. 346.
([8]) E. Kahane et Jeanne Lévy, *Bull. Soc. Chim. Biol.*, 18, 1936, p. 479.

(Tableau, Type B), en particulier pour le di-iodométhylate du *bism*-diméthyl aminophénoxypropane (2 842 CT).

Nous avons pu aussi mettre en évidence l'intensification de cette activité par l'adjonction d'une fonction uréthane en meta par rapport aux deux premières substitutions, soit sur l'un (3 152 CT), soit sur les deux noyaux aromatiques (3 113 CT).

Il était intéressant de compléter cette série par l'étude des dérivés correspondants possédant en méta une fonction phénolique libre : 3443 CT et 3116 CT. Ce dernier (3 116 CT) avait déjà été obtenu par l'un de nous ([1]), mais par une méthode donnant de trop faibles rendements pour permettre des essais pharmacologiques. Nous avons comblé cette lacune et il nous est permis maintenant de comparer cet ensemble de corps (Tableau, Type B) aux composés plus simples (Tableau, Type A) tels que l'iodure de phényltriméthylammonium (PHT), l'iodure d'hydroxyphényltriméthylammonium (2861 CT), l'iodure de méthoxyphényltriméthylammonium (2904 CT) et la Prostigmine.

Type A : R ; $I—N—(CH_3)_3$

Type B : R ; $O—CH_2—CH_2—CH_2—O$; R′ ; $I—N—(CH_3)_3$; $(CH_3)_3—N—I$

CT.	Type.	R.	R′.	I. Actions : Toxique (lapin).	Curariforme (chat).	Décurarisante (chat).	II. Activité anticholinestérasique Cholinestérases de chien. Globulaire (*a*).	Plasmatique (*b*).
PHT	A	—H	–	0,05	0,5	0,025	1.10^{-3}	10^{-4}
2 861	A	—OH	–	0,02	0,05	0,25	5.10^{-5}	10^{-4}
2 904	A	$—OCH_3$	–	0,003	0,005	0,025	1.10^{-3}	1.10^{-3}
Prostigmine	A	$—OCON(CH_3)_2$	–	1	1	1	1.10^{-8}	1.10^{-8}
2 842	B	—H	—H	0,03	0,03	1	5.10^{-8}	1.10^{-3}
3 443	B	—OH	—H	4	10	2	1.10^{-9}	5.10^{-5}
3 152	B	$—OCON(CH_3)_2$	—H	30	10	10	6.10^{-10}	5.10^{-9}
3 116	B	—OH	—OH	4	10	2	2.10^{-10}	5.10^{-5}
3 023	B	$—OCH_3$	$—OCH_3$	0.08	0,1	0,05	1.10^{-5}	5.10^{-3}
3 113	B	$—OCON(CH_3)_2$	$—OCON(CH_3)_2$	25	10	10	1.10^{-9}	5.10^{-8}

CT. Référence des produits du Laboratoire de Chimie Thérapeutique de l'Institut Pasteur.

I. L'activité de la Prostigmine est prise comme unité. Les produits sont injectés par voie intraveineuse.

II. Concentration moléculaire des produits provoquant, *in vitro* par la méthode de Warburg, une inhibition de 50% de l'activité cholinestérasique. Dans les deux cas, le substrat est l'acétylcholine aux concentrations respectives de (*a*) 0,0025 M, (*b*) 0,06 M.

Pour la synthèse du dérivé symétrique, comportant deux fonctions phénoliques libres, nous avons tout d'abord repris la condensation directe du bromure

de triméthylène avec deux molécules de nitrorésorcine ([1]) mais des produits secondaires, difficiles à séparer, entraînent des pertes importantes et les rendements sont très faibles.

Au contraire, si l'on transforme en uréthane l'une des deux fonctions phénoliques de la nitrorésorcine et si l'on effectue la condensation avec ce monoester, on obtient de bons rendements (F 143° N % calc. 11,36 ; tr. 11,43). Par la potasse, en solution dans l'alcool méthylique, les deux fonctions phénoliques sont libérées avec 75 % de rendement en dinitrodiphénol symétrique (F 202° N % calc. 8,00 ; tr. 7,90). Après réduction, on isole le diaminodiphénol cristallisé (F 114° N % calc. 9,15 ; tr. 9,35). L'action de l'iodure de méthyle fournit enfin l'ammonium quaternaire. C'est un produit blanc, bien cristallisé et stable (F 162° (dec.) — N % calc. 4,44 ; tr. 4,47).

Toutefois, pour la préparation du dérivé asymétrique monophénolique (3343 CT), la première méthode donne des rendements acceptables. On fait réagir 1 mol de *m*-nitrophénol et 1 mol de bromure de triméthylène ; puis, sur le deuxième atome de brome non touché, on peut condenser 1 mol de nitrorésorcine. Mais ici aussi, il est préférable de passer par l'intermédiaire de l'uréthane (F 100° N %, calc. 10,09 ; tr. 10,36). L'hydrolyse alcaline fournit le dinitromonophénol asymétrique (100 % rendement. N % calc. 8,38 ; tr. 8,33). La réduction en amine des fonctions nitrées et la quaternisation conduisent ensuite à l'ammonium quaternaire (3343 CT) qui peut être recristallisé dans l'eau (F 192°. I % calc. 40,77 ; tr. 40,69, 1/2 H_2O).

Nous avons constaté que le dérivé diphénolique (3116 CT) est doué de propriétés anti-acétylcholinestérasiques supérieures à celles de l'ester carbamique correspondant (3113 CT). Cette observation s'oppose aux résultats trouvés avec la prostigmine où la fonction uréthane joue un rôle déterminant ([2]) dans cette activité.

Nous développerons dans une seconde publication l'étude pharmacologique de ces dérivés phénoliques.

La séance est levée à 15 h 45 m.

L. B.

([1]) A. Funke, W. Krucker, *Bull. Soc. Chim.*, 20, 1953, p. 744.

([2]) L. O. Randall et G. Lehmann, *J. Pharmacol.*, 99, 1950, p. 16.

ERRATA.

(*Comptes rendus* du 10 août 1953.)

Note présentée le même jour, de M. *Jacques Riguet*, Sur les rapports entre les concepts de machine de multipole et de structure algébrique :

Page 426, note de bas de page (8), *au lieu de* $\wedge$, *lire*, $\hat{}$.

» 427, 3e ligne, *après* $\overline{D}$, *ajouter* (10).

» » note de bas de page (10), 2e ligne, *au lieu de* $(x_1 x_3, 0, x'_1, x_2)$, *lire* $(x_1 x_3, 0, x'_1 x_2)$.

(*Comptes rendus* du 8 mars 1954.)

Note présentée le même jour, de M. *Alfred Eliahu Simchen*, Sur la variation du pH avec la dilution :

Page 1123, 3e ligne, *au lieu de* (2), *lire* (2).

» » formule (2′), *au lieu de* m dans le dénominateur du côté droit, *lire* m/a.

» » 7e ligne en remontant, *supprimer* car.

